

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел./факс: (347) 235-60-22, 284-56-52, e-mail: presidium@ufaras.ru, presid@anrb.ru

Код организации 81, ОГРН 1030204207582, ИНН 0274064870, КПП 027601001

05.12.2025 № 14101-931.1-1959

На № 12104-179/б.н.-у.с. от 10.11.2025

О согласии УФИЦ РАН выступить в
качестве ведущей организации

Председателю диссертационного совета
24.1.092.02 при Федеральном
государственном бюджетном
учреждении науки Институте
органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук,
д.х.н., член-корр. РАН

Лapidусу Альберту Львовичу

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН) дает согласие на выполнение функции ведущей организации по диссертационной работе Черепановой Веры Александровны «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Врио руководителя УФИЦ РАН
канд. биол. наук



Шаяхметов И.Ф.

Сведения о ведущей организации:

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
Сокращенное наименование в соответствии с уставом	УФИЦ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	450054, г. Уфа, пр-т Октября, д.71
Адрес официального сайта в сети «Интернет» (при наличии)	http://ufaras.ru
Телефон	+7 (347) 235-60-22
Адрес электронной почты	presid@anrb.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

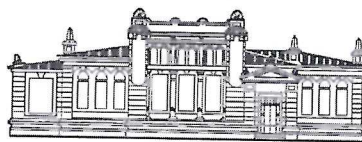
1. Artem'eva A.S., Grigoreva N.G., Travkina O.S., Bubenov S.V., Serebrennikov D.V., Kutepov B.I. Granulated hierarchical zeolites – novel pathways for utilizing bio-1,2-propanediol in the synthesis of practically important n-heterocycles// Microporous and Mesoporous Materials. 2025. Т. 386. С. 113478. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113478
2. Сулима С.И., Зубков И.Н., Травкина О.С., Ишкильдина А.Х., Куватова Р.З., Папета О.П., Яковенко Р.Е. Со-содержащие катализаторы синтеза фишера-тропша на основе гранулированных без связующего цеолитов с микро-, мезо- и макропористой структурой // Катализ в промышленности. 2025. Т. 25. № 4. С. 19-30. DOI: 10.18412/1816-0387-2025-4-19-30
3. Травкина О.С., Ишкильдина А.Х., Куватова Р.З., Серебренников Д.В., Кутепов Б.И. Синтез и физико-химические характеристики гранулированных цеолитов ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с микро-мезо-макропористой структурой // Катализ в промышленности. 2025. Т. 25. № 4. С. 3-10. DOI: 10.18412/1816-0387-2025-4-3-10
4. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Восмерилов А.В. Превращение метана и прямогонной бензиновой фракции нефти на гранулированном цеолитном катализаторе с иерархической структурой // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2025. Т. 68. № 8. С. 67-74. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.15t
5. Zabirow A.R., Serebrennikov D.V., Kuvatova R.Z., Filippova N.A., Zilberg R.A., Travkina O.S., Agliullin M.R. Regulation of the properties of the hierarchical porous structure of alumophosphate molecular sieves AEL by reaction gels prepared with different templates // Gels. 2025. Т. 11. № 4. DOI: 10.3390/gels11040297
6. Ishkildina A.Kh., Travkina O.S., Serebrennikov D.V., Zilberg R.A., Malunov A.I., Filippova N.A., Kutepov B.I., Agliullin M.R. Synthesis of granular free-binder ZSM-5 zeolites using different amorphous aluminosilicates // Surfaces. 2025. Т. 8. № 1. DOI: 10.3390/surfaces8010012

7. Аглиуллин М.Р., Гуськов В.Ю., Куватова Р.З., Лазарев В.В., Кутепов Б.И. Особенности кристаллизации алюмофосфатных гелей с различным соотношением ди-н-пропиламин/ Al_2O_3 в микромезопористое молекулярное сито $\text{AlPO}_4\text{-11}$ // Журнал физической химии. 2025. Т. 99. № 2. С. 267-276. DOI: 10.31857/S0044453725020122
8. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Dement'ev K.I., Agliullin M.R. Template/ Al_2O_3 ratio in reaction gels as a tool to control the crystal morphology, crystal dispersion, and catalytic performance in hydroisomerization of n-hexadecane over SAPO-11 molecular sieves // Petroleum Chemistry. 2024. Т. 64. № 11. С. 1276-1285. DOI: 10.1134/S0965544124080188
9. Travkina O.S., Yakovenko R.E., Serebrennikov D.V., Ishkildina A.Kh., Zubkov I.N., Kutepov B.I., Agliullin M.R. Hydrocracking of n-hexadecane and diesel fuels over bifunctional catalysts based on high-crystallinity granulated hierarchical ZSM-5 zeolites // Petroleum Chemistry. 2024. Т. 64. № 9. С. 1113-1121. DOI: 10.1134/S0965544124070065
10. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Travkina O.S., Kutepov B.I., Agliullin M.R. Influence of Al_2O_3 content in pelletized SAPO-11 molecular sieves on their physicochemical properties, activity, and selectivity in hydroisomerization of n-hexadecane // Petroleum Chemistry. 2024. Т. 64. № 9. С. 1122-1129. DOI: 10.1134/S0965544124060197
11. Papeta O.P., Zubkov I.N., Chernyshev V.M., Chernysheva D.V., Bayan E.M., Savost'yanov A.P., Saliev A.N., Agliullin M.R., Yakovenko R.E. Conversion of syngas to hydrocarbons using bifunctional cobalt catalysts containing HZSM-5 zeolites of various porous structures // Russian Chemical Bulletin. 2024. Т. 73. № 9. С. 2606-2615. DOI: 10.1007/s11172-024-4371-y
12. Yakovenko R.E., Agliullin M.R., Zubkov I.N., Denisov O.D., Serebrennikov D.V., Kutepov B.I., Maksimov A.L. Diesel fraction isodewaxing in the presence of granular platinum-containing SAPO-11 and SAPO-41 molecular sieves // Catalysis in Industry. 2024. Т. 16. № 2. С. 178-186. DOI: 10.1134/S2070050424700089

Врио руководителя УФИЦ РАН
канд. биол. наук



Шаяхметов И.Ф.



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел./факс: (347) 235-60-22, 284-56-52, e-mail: presidium@ufaras.ru, presid@anrb.ru

Код организации 81, ОГРН 1030204207582, ИНН 0274064870, КПП 027601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук Мартыненко В.Б.

08.12.2025

№ 14101-931.1-1940

На № _____

«08» декабря 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук на диссертационную работу Черепановой Веры Александровны «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы диссертации обусловлена растущим значением гетерогенного катализа в современном органическом синтезе, особенно в реакциях кросс-сочетания, которые широко применяются в самых разных областях – от разработки жизненно важных фармацевтических препаратов и агрохимикатов до создания функциональных материалов нового поколения, включая органические полупроводники, светоизлучающие диоды и полимерные композиты. Успешное внедрение этих реакций в промышленность стало возможным благодаря высокой эффективности, селективности и функциональной совместимости палладиевых катализаторов. Однако, несмотря на широкое распространение, современные каталитические системы по-прежнему сталкиваются с рядом фундаментальных и прикладных вызовов, что определяет высокую научную и практическую актуальность настоящего исследования.

В этой связи работа Черепановой В.А., направленная на комплексное изучение поведения палладиевых наночастиц на углеродных носителях в реальных каталитических условиях с использованием цифровых методов анализа, является своевременной и научно обоснованной.

Структура и объем диссертационной работы

Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук. Рассматриваемая диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 27 рисунков, 10 таблиц, 4 схемы и 236 библиографических ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, на основе которой определены цель и задачи работы. Также представлены ключевые положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В **первой главе** представлен анализ каталитических процессов в реакциях кросс-сочетания, включая их историю с 1970-1980-х годов, ключевые открытия (Хек, Сузуки, Негиши, Нобелевская премия 2010 г.) и конкретные реакции, такие как Сузуки–Мияура (кросс-сочетание арилборных кислот с галогенидами) и Мизороки–Хек (взаимодействие алкенов с галогенидами). Обсуждаются динамические процессы на поверхности нанесенных катализаторов, эволюция представлений от статичной к динамической модели, включая миграцию, агрегацию и выщелачивание наночастиц, с акцентом на *in situ* микроскопию. Рассматриваются методы изучения динамики (СЭМ, ПЭМ, СПЭМ), позволяющие анализировать структуру на нано- и микроуровнях. Анализируются углеродные подложки (графен, нанотрубки, активированный уголь), их свойства (высокая поверхность, стабильность, допирование гетероатомами для регулировки электронных характеристик) и методы получения гетерогенных катализаторов, подчеркивая критическую роль этапа нанесения металла на носитель.

В **Главе 2** представлено описание методик получения допированных подложек (N-, P-, S-допированные), катализаторов с Pd (1% и 0,005%) и Cu (1%), наночастиц Pd, модельных реакций (Сузуки–Мияура, Мизороки–Хек), пробоотбора и компьютерной обработки изображений (измерение размеров, разметка дефектов, кинетика). В ней представлена совокупность физико-химических методов анализа (СЭМ с ЭДС, ПЭМ, СПЭМ, ЯМР, ИСП-АЭС, БЭТ, ИК-спектроскопия, РФЭС), направленных на комплексное изучение свойств как самих катализаторов, так и продуктов реакций.

Глава 3 посвящена анализу природы прекурсоров (Pd(II) соли и $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, их нестабильность в растворе, образование гетерогенной фазы после фильтрации); влияния растворителей на динамику процессов; кинетики формирования каталитически активной фазы на размеры частиц; кинетических аспектов нанесения металла на углеродную подложку; роли перемешивания на морфологию углеродных

подложек. Продемонстрирована определяющая роль как величины удельной поверхности, так и природы и степени гетероатомного допирования в обеспечении высокой начальной активности и улучшенной рециклируемости палладиевых катализаторов на углеродных носителях, полученных из отходов пищевой промышленности. Представлена разработка обширной базы данных СЭМ – изображений палладиевых катализаторов на углеродных носителях (Pd/C). Предложен подход к идентификации скрытых дефектов в углеродных носителях, разработаны методы автоматического распознавания наночастиц на основе машинного обучения, исследована динамика поведения наночастиц в каталитических реакциях.

В заключительной части работы представлены основные результаты и выводы, список основных сокращений, благодарности и список литературы.

Научная новизна

В ходе работы разработана комплексная методология всестороннего исследования структуры и динамики наночастиц палладия на углеродных носителях в процессах синтеза и катализа.

Впервые установлено, что формирование гетерогенной фазы металла продолжается даже после полного удаления видимого осадка, что является основной причиной низкой воспроизводимости традиционных методов получения Pd/C-катализаторов.

Доказано, что максимальная каталитическая активность в реакциях кросс-сочетания достигается исключительно при синергетическом сочетании высокой удельной поверхности носителя и целенаправленного гетероатомного допирования (P, N, S).

Предложен оригинальный подход к визуализации скрытых структурных дефектов углеродных материалов, в котором наночастицы палладия выступают в роли контрастирующих маркеров, а анализ осуществляется с помощью разработанных алгоритмов машинного обучения, обеспечивающих автоматическую обработку больших массивов СЭМ-изображений с высокой точностью.

Комплексное исследование эволюции наночастиц в ходе реакций Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека выявило сложный характер их динамики, включающий одновременное протекание конкурирующих процессов выщелачивания, диспергирования и агломерации.

Предложенная методология обеспечивает качественно новый уровень точности, объективности и воспроизводимости при изучении гетерогенных каталитических систем на основе нанесённых металлических наночастиц.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; с использованием широкого спектра современных методов синтеза и исследований (СЭМ с ЭДС, ПЭМ,

СПЭМ, ЯМР, ИСП-АЭС, БЭТ, ИК-спектроскопия, РФЭС); критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов. Выводы, сделанные автором в заключении, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы для масштабных исследований каталитических материалов и их промышленного применения.

Теоретическая и практическая значимость работы

Работа существенно углубляет фундаментальные представления о динамике металлических наночастиц на углеродных носителях в реакциях кросс-сочетания. Впервые систематически показана роль растворителя, прекурсора и кинетических факторов в формировании морфологии и распределения наночастиц, а также выявлены механизмы их нестабильности и спонтанного разложения.

Установлена синергия морфологии носителя и гетероатомного допирования (N, P, S) в стабилизации активных центров и подавлении вымывания металла. Разработан и апробирован новый цифровой инструментарий на основе машинного обучения для количественного анализа дефектов подложки, распределения и динамики наночастиц в реальном времени, что открывает путь к объективному изучению ранее недоступных процессов миграции, агрегации и повторного осаждения.

Полученные данные формируют единую теоретическую модель эволюции гетерогенных Pd/C-катализаторов в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека, создают базу для квантово-химического моделирования и предсказательного дизайна устойчивых каталитических систем в рамках концепции цифровой и «зелёной» химии.

Практическая значимость диссертации подтверждается разработкой стандартизированной методики синтеза нанесённых катализаторов, обеспечивающей воспроизводимость их характеристик. Предложенные катализаторы на основе углеродных материалов, полученных из доступного сырья (в том числе из коммерческих газированных напитков), продемонстрировали активность, сопоставимую с коммерческими аналогами, что открывает перспективы их промышленного применения.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует требованиям к кандидатской диссертации.

Основные положения диссертационной работы отражены в 13 научных трудах: из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также тезисы 8 докладов в сборниках материалов конференций различного уровня.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором сформулированы основные составляющие диссертационного исследования: актуальность, степень разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая

значимость, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов.

Представленные в автореферате основные результаты работы и выводы показывают, что поставленные цели и задачи автором выполнены.

При прочтении диссертационной работы возник **ряд вопросов и замечаний**:

1. При сравнении активности синтезированных систем неоднократно упоминаются «коммерческие Pd/C», однако не указаны конкретные марки, производитель, содержание Pd, тип носителя и удельная поверхность. Это снижает объективность сравнительного анализа.

2. В разделе 3.2.6 приведены результаты трёх циклов повторного использования катализаторов. Однако не обсуждаются причины различного поведения Pd/BM-ZM и Pd/ZM: почему агломерация в Pd/ZM происходит столь интенсивно, несмотря на присутствие стабилизирующих гетероатомов.

3. Не указана методика отмывки катализатора между циклами, не проведён анализ содержания Pd в фильтрате после каждого цикла методом ИСП-АЭС, а также отсутствует ПЭМ-контроль морфологии после многократного использования.

4. Тестирование активности проведено преимущественно на двух реакциях (Сузуки–Мияура и Мизороки–Хек) с использованием электрон-донорных и электрон-акцепторных арилгалогенидов. Отсутствуют данные по более сложным субстратам (гетероарилы, хлорарены, полифункциональные молекулы), что не позволяет в полной мере оценить универсальность разработанных катализаторов.

5. Несмотря на известную тенденцию серы отравлять палладиевые катализаторы, в работе показано, что катализаторы с серосодержащими подложками демонстрируют высокую активность. С чем это связано?

6. Чем был обусловлен выбор именно этого источника углерода в эксперименте: экономической доступностью и высокой степенью стандартизации коммерческих напитков типа Coca-Cola (или её российских аналогов, например «Вкусная кола»), включая диетические версии без сахара, либо имелись иные причины? Нет ли здесь конфликта интересов при использовании марки колы без разрешения владельца авторских прав?

7. Почему в раздел 2.5. «Компьютерная обработка изображений» не включены информативные данные о применении «Методов машинного обучения для характеристики катализаторов» (Раздел 3.3), приведенные уже после обсуждения полученных результатов в главах 3.1 и 3.2? Ознакомление с возможностями применения методов машинного обучения кратно усилило бы глубину восприятия результатов, полученных методом электронной микроскопии.

8. Хотя автор успешно применяет ML-подходы к СЭМ-изображениям, остаётся открытым вопрос масштабируемости этих методов на промышленные катализаторы с неоднородной морфологией, примесями или сложной многоуровневой пористостью.

9. Выводы носят в основном констатационный характер в отличие от прекрасно изложенных положений, выносимых на защиту.

10. По тексту диссертации и автореферата встречаются опечатки и неудачные выражения.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. В диссертации содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии.

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области приготовления и изучения свойств носителей и катализаторов на их основе, а также органического синтеза, и может быть использован в следующих научных организациях и высших учебных заведениях: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Новосибирский Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина», и других учреждениях.

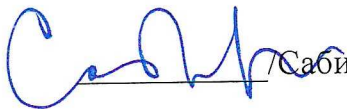
Диссертационная работа соответствует всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции, а её автор Черепанова Вера Александровна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа рассмотрена, отзыв обсужден и одобрен на заседании Ученого Совета Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) от «27» ноября 2025 г., протокол № 13.

Отзыв подготовили:

Сабиров Денис Шамилевич, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент, директор ИНК УФИЦ РАН

Электронная почта: ink@anrb.ru

 Сабиров Д.Ш.

Травкина Ольга Сергеевна, доктор химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, доцент, старший научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН.

Электронная почта: simchanka@mail.ru

 /Травкина О.С.

Дата составления отзыва: 03 декабря 2025 г.

Подписи д.х.н. Сабирова Д.Ш. и д.х.н. Травкиной О.С. заверяю,

Главный ученый секретарь УФИЦ РАН

К.Э.Н.



Фаттахова Р.Х.

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН).
450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, д. 71.
тел.: +7 (347) 223-67-14; e-mail: presid@anrb.ru

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).
450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, д. 141.
тел.: + +7 (347) 284-27-50; e-mail: ink@anrb.ru