

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «04» сентября 2025 года по ознакомлению с диссертационной работой
Артемяевой Анны Сергеевны, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.14. Кинетика и катализ

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой стажера-исследователя лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Артемяевой Анны Сергеевны на тему «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Азотсодержащие гетероциклические соединения, в том числе хинолины, являются важными промежуточными соединениями для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, красителей, латексов, ингибиторов кислотной коррозии, сорбентов и других веществ и материалов. Большинство методов получения хинолинов основано на

катализируемой кислотами или основаниями конденсации карбонильных соединений с анилином и его производными. Использование гомогенных катализаторов приводит к многостадийности процесса, трудности отделения продуктов от катализатора, появлению кислых стоков, а нестабильность карбонильных соединений создает ряд сложностей при их хранении и использовании. Поэтому перспективными синтетическими методами получения хинолиновых оснований в настоящее время считаются гетерогенно-каталитические одnoreакторные синтезы, в том числе в присутствии цеолитов, с использованием вместо альдегидов доступных, дешевых и стабильных спиртов.

Однако применение описанных в литературе традиционных цеолитов в синтезе хинолинов может быть затруднено быстрой дезактивацией катализатора из-за наличия сильных кислотных центров и микропористой структуры. Для эффективного проведения процесса синтеза хинолинов перспективны катализаторы, имеющие комбинированную микро-мезо-макропористую (иерархическую) структуру и обладающие умеренными кислотными свойствами. Разработка и создание отечественного эффективного катализатора позволит организовать производство промышленно применимых хинолинов в России и, тем самым, не зависеть от импортных поставок продукта.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Артемьевой А.С. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, интерпретации полученных результатов; подготовке материалов к публикации в научных журналах; представлении результатов работы на конференциях.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью с известными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа для определения характеристик катализаторов (рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ртутная порометрия, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина) и идентификации полученных соединений (хромато-масс-спектрометрия, одномерная и двумерная ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопия).

4. Научная новизна и практическая значимость

Разработаны способы получения промышленно важных хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1Н-пиррола и 2-метил-3-*н*-пропил-1Н-индола реакциями анилинов с многоатомными спиртами в присутствии гранулированных цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой, обеспечивающие выходы целевых продуктов до 78 %, превышающие известные.

Показана более высокая активность, селективность и стабильность иерархических цеолитов в сравнении с их микропористыми аналогами, что обусловлено улучшенными условиями массообмена, снижением диффузионных ограничений для молекул реагентов и продуктов, а также возможностью образования объемных молекул хинолинов.

Впервые установлено, что состав исходных гранул цеолита H-ZSM-5_h оказывает влияние на их каталитические свойства в реакции анилина с глицерином: максимальной активностью и селективностью в синтезе хинолина обладает катализатор, синтезированный из гранул, содержащих 60 % микропористого цеолита H-ZSM-5 и 40 % аморфного алюмосиликата. Это обусловлено наличием наноразмерных кристаллов и наибольшим объемом мезопор в образце.

Впервые осуществлен синтез алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов, 2-метил-3-*н*-пропил-1Н-индола и 3,4-диметил-1-фенил-1Н-пиррола реакцией анилина с 1,2-диолами. Впервые обнаружено, что структурный тип цеолита и условия синтеза оказывают влияние на маршруты реакции анилина с 1,2-пропандиолом. Показано, что под действием цеолита H-ZSM-5_h образуется преимущественно 3-метил-2-этилхинолин, на цеолите H-Y_h – 2-метил-3-*н*-пропил-1Н-индол. Выявлено влияние растворителя на селективность образования продуктов в циклоконденсации анилина с 1,2-пропандиолом в присутствии цеолита H-ZSM-5_h: в бензоле образуется 3,4-диметил-1-фенил-1Н-пиррол, в среде хлорбензола – 3-метил-2-этилхинолин. Показано, что при замене автоклава на проточную установку со стационарным слоем катализатора основным продуктом реакции анилина с 1,2-пропандиолом является 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Получено 7 патентов на изобретения.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Granulated hierarchical zeolites – novel pathways for utilizing bio-1,2-propanediol in the synthesis of practically important N-heterocycles / **A.S. Artem'eva**, N.G. Grigoreva, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, D.V. Serebrennikov, B.I. Kutepov. – DOI 10.1016/j.micromeso.2024.113478 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 386. – P. 113478.
2. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites / N.G. Grigorieva, A.V. Bayburtli, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, R.Z. Kuvatova, **A.S. Artem'eva**, B.I. Kutepov. – DOI 10.1002/slct.202103532 // Chemistry Select. – 2022. – V.7. – № 11. – e202103532.
3. Possibilities of microporous and hierarchical MFI zeolites in the synthesis of nitrogen heterocyclic compounds / N.G. Grigorieva, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, N.A. Filippova, **A.S. Artem'eva**, A.V. Bayburtli, R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov. – DOI 10.1134/s0023158422060052 // Kinetics and Catalysis. – 2022. – V.63. – P. 781-792.
4. Synthesis of Quinolines from Aniline and N-Propanol over Hierarchical Granular Y_h Zeolites Modified with Metal Oxides / N. G. Grigor'eva, **A. S. Artem'eva**, S. V. Bubennov, A. N. Khazipova, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544123020147 // Petroleum Chemistry. – 2023. – V. 63.– P. 201-211.
5. Influence of Granulated Hierarchical Zeolite ZSM-5 Physicochemical Properties on Its Catalytic Performance in Skraup Synthesis of Quinolines / O. S. Travkina, **A. S. Artem'eva**, A. Kh. Ishkildina, I. N. Pavlova, D. V. Serebrennikov, N. G. Grigor'eva, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544124030022 // Petroleum Chemistry. – 2024. – V. 64. – P. 245–257.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а именно пунктам:

3. – Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности;
5. – Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.

7. Ценность научных работ соискателя

Полученные в диссертационной работе новые результаты соответствуют фундаментальным направлениям развития современного цеолитного катализа и органического синтеза. Разработаны гетерогенно-каталитические способы получения промышленно важных хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1Н-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1Н-индола реакциями анилинов с многоатомными спиртами в присутствии гранулированных цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой, обеспечивающие выходы целевых продуктов до 78 %, превышающие известные.

Ценность научных работ соискателя подтверждается получением патентов на изобретения РФ №№ 2697876, 2786740, 2797946, 2803740, 2808560, 2830162, 2831365.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 90,83 %, что включает самоцитирование (36,1 %) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Артемьевой Анны Сергеевны на тему «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842(в действующей редакции). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru).

Диссертация Артемьевой Анны Сергеевны на тему «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Долуду Валентина Юрьевича – доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой химии и технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ТвГТУ); 170023, г. Тверь, пр-т. Ленина, д. 25, ХТ-352; тел.: +7(4822) 78-93-25 (вн. 640); сайт: <https://tstu.tver.ru/>; e-mail: doludav@yandex.ru; и.о. ректора ФГБОУ ВО ТвГТУ: д-р физ.-мат. наук, профессор Твардовский Андрей Викторович.

Пономареву Ольгу Александровну – кандидата химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника лаборатории адсорбции и катализа Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»; 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, каф. физической химии; тел.: +7 (495) 939-15-97; сайт: <https://www.chem.msu.ru/>; e-mail: оароном@mail.ru; ректор МГУ имени М.В. Ломоносова: академик РАН, д-р физ.-мат. наук, проф. Садовничий Виктор Антонович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ); 450076, респ. Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32; тел.: +7 (347) 2299616; сайт: www.uust.ru/; e-mail: rector@uust.ru; ректор ФГБОУ ВО УУНиТ: д-р хим. наук, проф. Захаров Вадим Петрович.

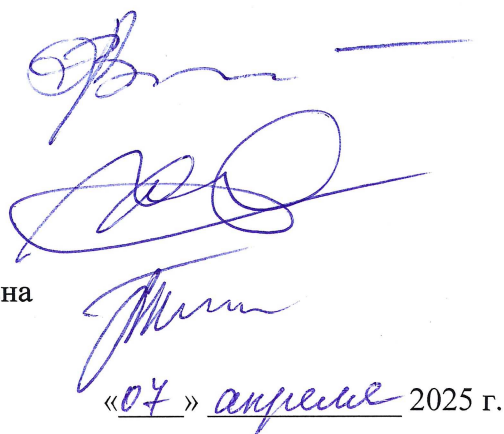
Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна



«04» апреля 2025 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Артемьевой Анны Сергеевны, выполненной на тему: «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии – д-р хим. наук, проф. Ахметовой Вниры Рахимовны,

членов комиссии – д-р хим. наук, проф. Халилова Леонарда Мухибовича,

д-р хим. наук, доц. Парфеновой Людмилы Вячеславовны

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 9,17 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 9,17 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Артемьевой Анны Сергеевны, выполненная на тему: «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» и представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической

пористой структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 03, 05, 06, 07, 09, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 24, 25, 27, 29, 30, 31 содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.



Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, доц.

Травкина О.С.

«04» апреля 2025 г.