

УТВЕРЖДАЮ:

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

« 12 » _____ 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (далее – ИНК УФИЦ РАН), в лаборатории приготовления катализаторов.

В период подготовки диссертации с 01.10.2020 по 30.09.2024 соискатель Артемьева Анна Сергеевна обучалась в очной аспирантуре ИНК УФИЦ РАН.

С сентября 2020 года по настоящее время Анна Сергеевна работает в должности стажера-исследователя лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН.

В 2020 г. Артемьева Анна Сергеевна окончила технологический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» с присвоением квалификации «Магистр» по

специальности 18.04.01 Химическая технология, после чего поступила в аспирантуру ИНК УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Кинетика и катализ, которую успешно окончила в 2024 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка № 27-23 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («отлично», 18 июня 2021 г.), иностранный язык (английский язык) («отлично», 28 июня 2021 г.) выдана 18 апреля 2023 года Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы».

Справка № 7/652.3 о сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ («отлично», 23 июня 2023 г.) выдана 29 января 2025 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент Григорьева Нелля Геннадьевна, ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов в ИНК УФИЦ РАН. Тема диссертации утверждена Ученым советом ИНК РАН, протокол № 2 от 30.01.2025.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Артемьевой Анны Сергеевны является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О

порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные научные результаты, полученные соискателем

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. В результате исследования каталитических свойств новых катализаторов на основе гранулированных цеолитов Y_h , ZSM-5_h с иерархической пористой структурой в реакциях спиртов (одноатомных и полиолов) с анилином и его производными разработаны способы получения хинолинов с выходом до 78 %, алкилтетрагидрохинолинаминов с выходом до 74 %, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола с выходом до 54 %.
2. **Впервые** продемонстрирована более высокая активность, селективность и стабильность гранулированных иерархических цеолитов на основе цеолитов Y и ZSM-5 над их микропористыми аналогами в синтезе хинолинов.
3. Показано, что в синтезе хинолинов реакцией Скраупа максимальной активностью, селективностью и стабильностью обладает цеолит H-ZSM-5_h, обладающий оптимальным сочетанием микро-, мезо- и макропор, а также нанокристаллами. В его присутствии хинолины образуются с селективностью 86 % при конверсии анилина 91 %. Время стабильной работы на нем более 9 ч.
4. **Впервые** установлено, что состав продуктов реакции анилина с 1,2-пропандиолом существенно зависит от структурного типа цеолита и условий реакции. В присутствии цеолита H-Y_h синтезирован 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (селективность 55 %, конверсия анилина 99 %), под действием цеолита H-ZSM-5_h – 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (селективность 58 %, конверсия анилина 87 %) в следующих условиях: автоклав, 260 °C, анилин:1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль. Реакцией анилина и его производных с 1,2-диолами под действием цеолита H-

ZSM-5_h осуществлен синтез алкилхинолинов и их производных с селективностью до 68 % (автоклав, 260 °С, анилин: 1,2-диол = 1:3 моль/моль; массовая доля катализатора 10 %, хлорбензол, 9 ч). Установлено, что осуществление реакции анилина с 1,2-диолами в присутствии цеолита H-ZSM-5_h на проточной установке со стационарным слоем катализатора позволяет получать алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-4-амины с селективностью до 92 % (350 °С, анилин:1,2-диол = 1:3 моль/моль, 1 ч⁻¹).

5. Разработан селективный способ синтеза хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом в присутствии иерархического цеолита ZnO/Na-Y_h (конверсия анилина 49 %, селективность по хинолинам 63 %). Показано, что максимальные селективности по хинолинам обусловлены низкой концентрацией слабых кислотных центров и наиболее слабой силой хемосорбции.
6. Выявлены факторы, определяющие активность и селективность исследованных каталитических систем в синтезе хинолинов реакциями спиртов с анилинами.

Личный вклад Артемьевой А.С. состоит в анализе научной литературы по теме исследования, выполнении всего объема экспериментальных исследований, обработке и обсуждении экспериментальных результатов, подготовке данных для научных публикаций, апробации результатов и написании работы.

Достоверность полученных результатов

Высокая степень достоверности экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (РФА, РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопия, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, СЭМ, низкотемпературная

адсорбция азота, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия), а также публикацией результатов в шести научных статьях.

Научная новизна полученных результатов

Впервые изучены каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h , ZSM-5_h в реакциях анилина и его производных со спиртами (одноатомными и многоатомными) с получением хинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола с выходом до 78 %.

Показано, что цеолиты с иерархической пористой структурой проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми аналогами, что обусловлено присутствием мезо- и макропор, обеспечивающих диффузию реагентов к активным центрам внутри пор цеолитов и продуктов реакции из пор в реакционный объем, а также создающих условия для образования объемных молекул хинолинов.

Впервые осуществлен синтез алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола и 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола реакцией анилина с 1,2-диолами. Обнаружено влияние структурного типа цеолита и условий реакции на направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом. На цеолите H-ZSM-5_h образуется преимущественно 3-метил-2-этилхинолин (селективность до 60 %), на цеолите H- Y_h – 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (селективность до 55 %). Выявлено влияние растворителя на селективность образования продуктов циклоконденсации анилина с 1,2-пропандиолом в присутствии цеолита H-ZSM-5_h: в среде бензола образуется 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (селективность до 58 %), с использованием 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 становится 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (селективность до 85 %).

Впервые установлено влияние состава исходных гранул цеолита H-ZSM-5_h 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 показано, что в реакции анилина с 1,2-пропандиолом максимальную конверсию (99 %) и селективность по 3-метил-2-этилхинолину (60 %) показал цеолит H-ZSM-5_h (автоклав, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; массовая доля катализатора 10 %, хлорбензол, 9 ч).

Выявлено, что на конверсию анилина и селективность по хинолинам в реакции анилина с *n*-пропанолом на цеолите Na-Y_h, модифицированном оксидами переходных металлов (Co₃O₄, NiO, CuO, ZnO), оказывают влияние природа введенного металла и сила/концентрация кислотных центров образца. Максимальные конверсия и селективность по хинолинам достигнута на образце, обладающем низкой концентрацией слабых кислотных центров и наиболее слабой силой десорбции (ZnO/Na-Y_h).

Практическая значимость результатов

На основе гранулированных цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой разработаны перспективные гетерогенно-каталитические способы получения практически значимых хинолина, алкилхинолинов и их производных, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола с выходами до 78 %. Способы защищены патентами РФ №№ 2697876, 2786740, 2797946, 2803740, 2808560, 2830162, 2831365.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам работы опубликовано **6** статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, тезисы **25** докладов на всероссийских и международных конференциях, получено **7** патентов на изобретения.

Основные публикации по теме диссертации:

1. The Synthesis of (2S, 3S, 4R)-2,3-Dialkyl-N-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydro-4-Quinolinamines in the Presence of Crystalline and Amorphous Aluminosilicates / N. G. Grigor'eva, S. A. Kostyleva, **A. S. Artem'eva**, S. V. Bubennov, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/s0965544120040088 // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60, № 4. – P. 525-531.
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. 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.
7. Патент № 2697876 Российская Федерация, МПК C07D 215/04, C07C 211/00. Способ получения 2,3-диалкил-N-фенил-1,2,3,4-

- тетрагидрохинолин-4-аминов: № 2018144397 : заявл. 14.12.18 : опубл. 21.08.19 / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Костылева С.А., Гатаулин А.Р., **Артемьева А.С.**, Нарендер Нама, Венугопал Акула ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 11 с.
8. Патент № 2786740 Российская Федерация, МПК С07D 215/04 (2006.01). Способ получения хинолинов: № 2018144397 : заявл. 25.01.2022 : опубл. 26.12.2022 / **Артемьева А.С.**, Куватова Р.З., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 9 с.
9. Патент № 2797946 Российская Федерация, МПК С07С 209/68 (2006.01), С07С 211/48 (2006.01), С07D 215/04 (2006.01). Способ совместного получения N-пропиланилина и 2-этил-3-метилхинолина: № 2022120382 : заявл. 25.07.2022 : опубл. 13.06.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Куватова Р.З., Хазипова А.Н., Серебренников Д.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 9 с.
10. Патент № 2803740 Российская Федерация, МПК С07D 215/04 (2006.01). Способ получения 3-метил-2-этилхинолина: № 2023104340 : заявл. 22.02.2023 : опубл. 19.09.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 7 с.
11. Патент № 2808560 Российская Федерация, МПК С07D 215/04 (2006.01). Способ получения 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина: № 2023112114 : заявл. 11.05.2023 : опубл. 29.11.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В., Филиппова Н.А. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 7 с.
12. Патент № 2830162 Российская Федерация, МПК С07D 207/323 (2006.01). Способ получения 3,4-диметил-1-фенилпиррола: № 2023126350 : заявл. 13.10.2023 : опубл. 14.11.2024 / Кутепов Б. И., Григорьева Н. Г., **Артемьева А. С.**, Травкина О.С., Бубеннов С.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 8 с.
13. Патент № 2831365 Российская Федерация, МПК С07D 209/08 (2006.01). Способ получения 2-метил-3-пропилиндола: № 2024112475 : заявл. 07.05.2024 : опубл. 04.12.2024 / Кутепов Б. И., Григорьева Н. Г., **Артемьева А. С.**, Бубеннов С.В., Бикбаева В.Р., Филиппова Н.А. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 8 с.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

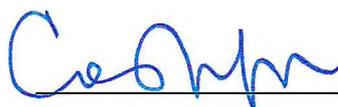
Диссертационная работа Артемьевой Анны Сергеевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а именно пункту 3 «поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и пункту 5 «... строение и физико-химические свойства катализаторов».

Диссертация «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» Артемьевой Анны Сергеевны рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Заключение принято на заседании ученого совета Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 68 чел. Результаты голосования: «за» - 68 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 3 от 27 февраля 2025 г.

Председатель ученого совета
ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.

 Сабилов Д.Ш.

Ученый секретарь
ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.

 Павлова И.Н.