

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., Долуды Валентина Юрьевича на диссертацию
Артемьевой Анны Сергеевны

"Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Разработка эффективных методов получения полупродуктов синтеза фармацевтических субстанций и малотоннажной химии является важной научной и технической задачей современного катализа. Производные хинолинов нашли широкое применение в фармацевтической химии, при этом их современное промышленное получение основано на их выделении из каменноугольной смолы. Получение хинолинов каталитическим конденсацией ароматических аминов и спиртов представляет собой привлекательную альтернативу существующим методам в связи с возможностью получения целого спектра различных хинолинов с высокой селективностью и выходом продукта. При этом количество проводимых научных исследований в области получения хинолинов и их производных является недостаточным для создания научно-технологического задела в этой области. Всё вышеуказанное обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Артемьевой Анны Сергеевны находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в определении закономерностей реакции образования хинолинов и их производных в присутствии катализаторов на основе цеолитов. Для выполнения поставленной цели, были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: Разработаны методы оценки каталитической активности в реакции получения хинолинов, оценена активность синтезированных катализаторов различного строения в реакции получения хинолинов, определено влияние состава и текстурных свойств катализатора на их активность в реакции получения хинолинов, разработаны методы контроля активности и селективности синтезированных катализаторов в реакции получения хинолинов, получены

кинетические закономерности протекания реакций образования хинолинов на исследованных катализаторах.

Научная новизна выполненного исследования заключается в получении новых данных об особенностях протекания реакции образования хинолинов различного строения на цеолитсодержащих катализаторах. Впервые осуществлен синтез алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов, 2-метил-3-н-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 (S до 60 %), на цеолите H-Y_h – 2-метил-3-н-пропил-1H-индол (S до 55 %).

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованных источников и приложений. Текст изложен на 140 страницах, включает 23 рисунка и 15 таблиц, список литературы содержит 161 наименование использованных источников.

Во введении представлена постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе, проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (161 наименование источников), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению реакций образования хинолинов путем взаимодействия ароматических аминов и спиртов различного строения.

Вторая глава содержит основные данные о физико-химических особенностях исследуемых каталитических систем. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии, микропористый цеолит характеризуется наличием небольшой доли мезопор. При переходе от образца H-ZSM-5h(10) к образцу H-ZSM-5h удельная поверхность увеличивается с 239 до 295 м²/г, объем микропор – с 0,10 до 0,13 см³/г, мезопор – с 0,05 до 0,19 см³/г, в то же время объем макропор уменьшается с 0,34 до 0,29 см³/г. Согласно данным СЭМ, микропористый цеолит H-ZSM-5 состоит из кристаллов в форме параллелепипеда

с длиной большей стороны от 70 до 100 нм. Приготовленные образцы представляют собой сростки исходных (70-100 нм) и образованных кристаллов цеолита ZSM-5 различной морфологии. Средние размеры кристаллов образцов H-ZSM-5h(10), HZSM-5h(30) и H-ZSM-5h составляют 322, 201 и 83 нм, соответственно. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах H-ZSM-5, H-ZSM-5h(10), H-ZSM-5h(30) и H-ZSM-5h показывают наличие Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров.

Третья глава содержит данные о каталитических свойствах синтезированных цеолитсодержащих катализаторов в реакции образования хинолинов. Показано, что по реакции Скраупа хинолины наиболее селективно образуются в присутствии цеолита H-ZSM-5h (86 %), содержащего максимальное количество цеолитной загрузки (60 %). Его высокая активность, селективность и стабильность обусловлена наличием в нем развитой микро-мезо-макропористой структуры, нанокристаллов размером 15-100 нм и наиболее высокой среди исследованных образцов концентрации кислотных центров. Установлено, что максимальную конверсию (99 %) и селективность по 3-метил-2-этилхинолину (1d) (60 %) в реакции анилина с 1,2-пропандиолом проявил гранулированный иерархический цеолит H-ZSM-5h. Впервые показано, что направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от структурного типа цеолитов и условий реакции. На цеолитах H-ZSM-5 образуется преимущественно 3-метил-2-этилхинолин (1d), на цеолитах H-Y – 2-метил-3-н-пропил-1H-индол (3). Впервые показано, что в присутствии цеолита H-ZSM-5h в среде бензола образуется 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (4). Установлено, что с использованием проточной установки со стационарным слоем катализатора основным продуктом реакции анилина с 1,2-пропандиолом является смесь изомеров 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов (2b) с преобладанием кристаллического продукта с относительной (2S, 3S, 4R)- конфигурацией. Синтез 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4- амина (2b) (селективность до 85 %), 2-метил-3-н-пропил-1H-индола (3) (селективность до 55 %), 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола (4) (селективность до 58 %) реакцией анилина с 1,2-пропандиолом под действием

цеолитных катализаторов описаны впервые. Установлено, что на конверсию анилинов и селективность по хинолинам в реакции 1,2-диолов с анилином и его производными в большей степени оказывают влияние ограничения диффузии молекул реагентов и продуктов в порах и стерические затруднения при образовании промежуточных соединений в порах, чем электронные эффекты заместителей. Показана более высокая эффективность использования 1,2-диолов в качестве реагентов синтеза хинолинов в присутствии цеолита HZSM-5h по сравнению с альдегидами.

Четвертая глава содержит основные методы и методики проводимых исследований, включая методики синтеза катализаторов, методики проведения реакции синтеза хинолинов, методики физико-химического исследования использованных катализаторов.

В выводах приведены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 48 печатных работ, в том числе 6 в изданиях, рекомендованных ВАК и приравненных к ним, получено 7 патентов. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечена применением современных физико-химических методов исследования катализаторов и анализа состава продуктов реакции, подтверждается сходимостью полученных результатов и отсутствием противоречий с данными ранее опубликованных работ.

Научная значимость работы заключается в изучении особенностей протекания каталитических реакции получения хинолинов в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. Рассмотренные в работе цеолитсодержащие катализаторы могут быть использованы в промышленности для получения хинолинов и их производных.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы и показывают детальную проработку вопросов проведения реакций получения хинолинов на цеолитсодержащих катализаторах.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации и автореферата:

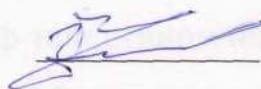
- 1) На сколько обосновано использование высоких температур 350 - 480 °С для цеолитов, ведь при таких температурах существенно ускоряются вторичные процессы трансформации спиртов в углеводороды различного строения?
- 2) Проводился ли мониторинг физико-химических свойств катализаторов в процессе их регенерации? Происходило ли изменение Si/Al и текстурных характеристик в процессе регенерации катализаторов?
- 3) Где по мнению автора располагаются частицы нанесенных оксидов металлов в образцах ZnO/Na-Yh, NiO/Na-Yh, Co₃O₄/Na-Yh, CuO/Na-Yh?
- 4) Хотелось бы более подробного описания и обоснования вопросов составления возможных маршрутов реакции анилина со спиртами?
- 5) В приложении А приведены расчётные размеры исходных соединений и продуктов реакции в двумерном формате, в связи с трехмерностью молекул хотелось бы добавить третий размер или использовать обобщенный гидравлический радиус молекулы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ ВАК РФ, а именно следующим пунктам: п.3 (поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их

селективности), п.5 (строение и физико-химические свойства катализаторов). В ходе выполнения диссертационной работы автором решена важная научная задача по разработке физико-химических основ получения хинолинов с использованием стабильных цеолитсодержащих катализаторов. Таким образом, соискатель Артемьева Анна Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой химии и технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения



Валентин Юрьевич

Долуда

высшего образования «Тверской

28 апреля 2025

государственный технический университет»,

д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и

катализ», e-mail: doludav@science.tver.ru,

science@science.tver.ru,

тел: +7(4822) 78-93-17

170026, г. Тверь, Наб. А. Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, <http://www.tstu.tver.ru/>, common@tstu.tver.ru, ac.tstu.tver@mail.ru

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

28 апреля 2025

д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич

