

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертационную работу Артемьевой Анны Сергеевны
«Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MF с
иерархической пористой структурой»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Хинолины, азотсодержащие гетероциклические соединения, благодаря их уникальным химическим свойствам и биологической активности широко применяются в фармацевтике, сельском хозяйстве, материаловедении и других отраслях. Постоянно растущая потребность в хинолине и его производных, отсутствие технологии их получения в России, необходимость совершенствования существующих методов получения, которые будут более эффективными и экологически безопасными по сравнению с применяемыми в настоящее время, обуславливают *актуальность* и востребованность диссертационной работы Артемьевой Анны Сергеевны, посвященной разработке новых способов синтеза хинолинов, алкилхинолинов и N-гетероциклов циклоконденсацией анилина и спиртов в присутствии твердых катализаторов, которые представляют собой гранулированные цеолиты структурных типов FAU и MFI с микро-мезо-макропористой структурой.

Научная новизна работы связана с тем, что автором впервые были исследованы каталитические свойства цеолитов структурных типов FAU(Y) и MFI с иерархической пористой структурой в синтезе промышленно важных N-гетероциклических соединений взаимодействием анилина и его производных с одно- и многоатомными спиртами. Было установлено, что катализаторы с иерархической пористой структурой более активны и стабильны по сравнению с микропористыми цеолитами. Определено влияние содержания цеолита структуры MFI в исходных гранулах на физико-химические свойства получаемого катализатора и на его каталитические свойства в синтезе хинолина в реакции анилина с глицерином. Впервые на иерархических цеолитах реакцией анилина с 1,2-пропандиолом синтезированы 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол, 2-метил-3-н-пропил-1H-индол и 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин. Установлено, что при взаимодействии анилина с пропандиолом можно направленно изменять состав образующихся продуктов, варьируя структуру используемого цеолита, тип реактора, условия проведения реакции. Впервые в данной работе установлено, что фожазит Y с иерархической структурой, модифицированный ZnO, является

эффективным катализатором синтеза хинолинов циклоконденсацией анилина с пропанолом.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложены эффективные методы получения промышленно важных хинолина, алкилхинолинов, 3,4-диметил-1-фенил-1Н-пиррола, 2-метил-3-н-пропил-1Н-индола и 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин, основанные на взаимодействии анилина и многоатомных спиртов, которые являются более доступными, дешевыми и экологичными по сравнению с альдегидами, а также разработаны катализаторы для осуществления этих процессов. Кроме того, полученные результаты по закономерностям синтеза N-гетероциклических соединений, по влиянию физико-химических свойств иерархических цеолитов на каталитические свойства могут быть использованы для фундаментальных исследований в области катализа гетероциклических соединений и разработке отечественных технологий получения хинолинов.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к такого рода работам, ее объем составляет 140 страниц, и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, выводы, список цитируемой литературы, три приложения. Она содержит 23 рисунка, 35 схем, 15 таблиц, список литературы включает 161 работу.

Во введении обоснована актуальность, степень проработанности, научная новизна темы исследования, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи, указаны методология и методы исследования, используемые в работе, а также положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности результатов, представлены данные по их апробации и соответствию содержания работы паспорту специальности, указан личный вклад автора в выполненную работу, а также структура и объем диссертации. Литературный обзор включает анализ источников, посвященных области использования хинолинов, способам их получения как промышленным, так и синтетическим, а также обзору синтезов хинолинов с использованием катализаторов на основе цеолитов. В Заключении к первой главе автор обобщает данные, представленные в литературном обзоре и формулирует выводы о том, что в настоящее время перспективными направлениями в синтезе хинолинов являются переход к твердым катализаторам вместо гомогенных, замена сложных в хранении и использовании карбонильных соединений на дешевые, стабильные и доступные спирты, а также использование в качестве катализаторов цеолитов. Полнота обзора литературы свидетельствует о хороших знаниях аспиранта в данной области исследований. Во второй главе диссертации представлены данные физико-химических исследований о

химическом и фазовом составе, морфологии, пористых и кислотных свойствах исходных и модифицированных образцов. Объектами исследования были микропористые цеолиты ZSM-5 и фожазит Y, полученные на их основе микро-мезо-макропористые катализаторы, а также иерархический NaY, модифицированный оксидами металлов. Третья глава диссертации посвящена каталитическим свойствам цеолитов и обсуждению полученных результатов. Автором изучены реакции получения хинолинов и других азотсодержащих гетероциклов взаимодействия анилина с глицерином на иерархических HZSM-5, синтезированных из гранул с различным содержанием цеолита; анилина с 1,2-диолами на микропористых и микро-, мезо- макропористых HZSM-5 (HZSM-5h) и HY (HYh); анилина с одноатомными спиртами на модифицированном оксидами металлов иерархическом NaY. Установлены закономерности влияния структурного типа цеолита, содержания мезо- и макропор в образцах, морфологии кристаллов на селективность образования продуктов, их выход и стабильность работы катализаторов. В реакции анилина с диолами установлено влияние природы растворителя и структуры реагентов на конверсию анилина, и селективность по продуктам, показано преимущества использования 1,2-диолов по сравнению с алифатическими альдегидами. Для каждой изученной реакции предложены наиболее эффективные катализаторы и для них определены условия проведения процесса (тип реактора, природа растворителя, температура реакции, содержание катализатора, соотношение реагентов и др), позволяющие получать хинолины, алкилхинолины или N-гетероциклы (3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол, 2-метил-3-н-пропил-1H-индол и 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин) с высокими выходами. Следует отметить хорошие экспериментальные навыки диссертанта, глубокие знания органической и физической химии, позволившие установить закономерности работы катализаторов, предложить маршруты образования различных азотсодержащих соединений, выявить причины, приводящие к протеканию реакции по тому или иному направлению, установить основные факторы, определяющие активность, селективность и стабильность работы катализаторов синтеза хинолинов и других азотсодержащих соединений. В четвертой главе (экспериментальная часть) описаны способы получения и модифицирования катализаторов, физико-химические методы анализа образцов (рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, УФ спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия), методики проведения каталитических экспериментов, а также результаты ЯМР ^1H и ^{13}C , подтверждающие структуру основных продуктов, полученных

в исследованных процессах, которые были выделены из реакционных смесей методами колоночной хроматографии, либо кристаллизацией. В Приложениях А, Б и В представлены данные расчета размеров молекул реагентов и продуктов, результаты превращения на цеолитных катализаторах 1,2-пропандиола и н-пропанола соответственно. После каждой главы кратко сформулированы основные результаты, что облегчает восприятие материала. В «Заключении» представлены основные достижения работы и сформулированы выводы.

Наиболее значимыми результатами, полученными в данной работе, которые имеют существенное значение для катализа, являются следующие:

1. Впервые изучены закономерности синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином, 1,2-диолами и одноатомными спиртами в присутствии катализаторов на основе цеолитов структурных типов MFI и FAU(Y) с иерархической пористой структурой.
2. Впервые установлено, что наличие мезо- и макропор в образцах приводит к увеличению активности, селективности и стабильности работы катализаторов получения хинолинов. Наблюдаемый эффект обусловлен как уменьшением диффузионных ограничений для молекул реагентов и продуктов реакции, так и оптимизацией кислотных свойств иерархических материалов.
3. Показано, что направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от структурного типа цеолита и условий реакции.
4. Разработаны эффективные катализаторы и способы получения практически важных хинолинов: по реакции Скраупа выход хинолинов на HZSM-5h составил 78%; по реакции анилина с 1,2-диолами впервые синтезированы 2-метил-3-н-пропил-1Н-индол в присутствии H₂Yh с выходом 54%, а также в присутствии HZSM-5h 3,4-диметил-1-фенил-1Н-пиррол с выходом 50% и 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин с выходом 68%.
5. Установлены корреляции между физико-химическими и каталитическими свойствами катализаторов синтеза хинолинов и других N-гетероциклов.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Какова природа БКЦ в NaYh?
2. Рис.2.11. Каким колебаниям соответствует полоса 1456 см⁻¹ в ИК спектре адсорбированного Ру на CuO/NaYh?
3. На схеме 1.13, на которой представлен механизм реакции Скраупа, для осуществления последней стадии (реакция С) необходим окислитель. Что

выступает в качестве окислителя на Н-формах цеолита? Аналогичный вопрос по образованию 1d из 2b на схеме 3.8.

4. Заключение на с 55 о том, что «высокая активность и селективность.....и наиболее высокой среди исследованных образцов концентрации кислотных центров» некорректен, поскольку количество кислотных центров с учетом точности метода во всех трех иерархических ZSM-5h близко, о чем автор справедливо пишет на с.53 «Поскольку кислотные свойства образцов катализаторов близки, то.....».
5. С.63. Предположение авторов о том, что анилин не проникает в поры ZSM-5, вызывает вопросы. Хорошо известно, что эффективный диаметр молекулы, способной проникать в поры цеолитов определенного диаметра, на 1 Å меньше, чем рассчитанный на основании Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов. Поэтому анилин может проникать в поры MFI. Кроме того, известно, что цеолит такого структурного типа используют как абсорбент для извлечения анилина из промышленных стоков. Более вероятным выглядит предположение, что в порах ZSM-5 может быть стерически затруднено образование переходного состояния в случае образования индола. Другой причиной образования наблюдаемого распределения по продуктам может быть различие в количестве и силе кислотных центров в фожазите и ZSM-5. Если предположить, что реакция идет в устьях пор на обоих цеолитах, то при большем количестве сильных кислотных центров в Y на внешней поверхности, на которых образуется протонированный диол, реакция будет протекать в направлении образования индола. Тогда как на MFI, у которого сильные кислотные центры находятся внутри пор, на внешней поверхности в результате дегидратации будет образовываться альдегид, который по реакции с анилином даст хиолин. В пользу этого предположения говорит тот факт, что размеры кристаллов ZSN-5h очень маленькие, поэтому, вероятнее всего, реакция на этом образце идет на внешней поверхности. Кроме того, предлагаемая автором схема не объясняет образование 18% индола на ZSM-5 и его отсутствие на ZSM-5h.
6. Дезактивируются ли катализаторы в синтезе ТГХА из анилина и пропандиола? Что можно сказать о дезактивации MeO/ NaYh катализаторов?
7. Почему на NYh в проточных условиях и в автоклаве реакция анилина с пропандиолом протекает по разным механизмам? В проточном режиме реакция преимущественно идет через дегидратацию пропандиола с формированием альдегида с последующим образованием прекурсора хиолина ТГХА, а

автоклаве – через образование протонированного пропандиола с последующим образованием индола?

Перечисленные замечания не носят принципиального характера, не снижают общей высокой оценки работы. Она написана грамотно, логично, аккуратно оформлена, рисунки, схемы и таблицы информативны и способствуют пониманию и восприятию материала.

Грамотное применение современных физико-химических методов для решения поставленных в диссертационной работе задач, критический анализ полученных экспериментальных данных, их воспроизводимость, а также публикация полученных данных в рецензируемых журналах свидетельствуют о высокой степени *достоверности* полученных результатов и *обоснованности* научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе. Материалы диссертационной работы апробированы на всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 38 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. По способам получения азотсодержащих соединений, разработанных в диссертации, получено 7 патентов на изобретение РФ, что подтверждает *новизну и практическую значимость работы*.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и основные выводы работы.

Диссертационная работа Артемьевой Анны Сергеевны «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой решена научная задача по разработке эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза хинолинов и алкилхинолинов взаимодействием многоатомных спиртов с анилином. По объему проведенных исследований, их актуальности, научной новизне, практической значимости полученных данных она соответствует критериям, определенным требованиями пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в действующей редакции), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ ВАК РФ, а именно следующим пунктам областей исследований: 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, а также п.5 –

строение и физико-химические свойства катализаторов. Автор работы Артемьева Анна Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник кафедры физической химии
химического факультета

Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Московский государственный

университет имени М.В.Ломоносова»,

кандидат химических наук

Пономарева Ольга Александровна



23 мая 2025 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.15 – « Кинетика и катализ»

Контактные данные:

Телефон: 8(495)9393570

e-mail: oaponomareva@phys.chem.msu.ru

Адрес места работы:

119991, г Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.3

ФГБОУ ВО «Московский государственный

университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет

Тел: 8(495)9392054, e-mail: press@chem.msu.ru

Личную подпись

ЗАВЕРЯЮ:

Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

Паланская В. В.