

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 18 июня 2025 г. № 142

О присуждении Артемьевой Анне Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» в виде рукописи по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 09 апреля 2025 г. (протокол заседания № 138) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Артемьева Анна Сергеевна, 1997 года рождения. В 2020 году соискатель 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. В период подготовки диссертации с 01.10.2020 по 30.09.2024 г. соискатель Артемьева Анна Сергеевна обучалась в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН). С сентября 2020 года по настоящее время Анна Сергеевна работает в должности стажера-исследователя лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Григорьева Нелля Геннадьевна, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, ведущий научный сотрудник

лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Долуда Валентин Юрьевич – доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет» (г. Тверь);

Пономарева Ольга Александровна – кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Артемьевой Анны Сергеевны «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена важная задача в области гетерогенного катализа: разработаны эффективные методы получения промышленно важных хинолина и других N-гетероциклов, 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. 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 реакцией анилина с 1,2-пропандиолом синтезированы 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол и тетрагидрохинолинамины. 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 цеолит Y с иерархической структурой, модифицированный ZnO, является эффективным катализатором синтеза хинолинов циклоконденсацией анилина с пропанолом. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Артемьева Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ, г. Уфа) в своем положительном отзыве, подписанном Талиповым Рифкатом Фаатовичем, доктором химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессором, заведующим кафедрой органической и биоорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях ФГБОУ ВО УУНиТ и Тухватшиным Вадимом Салаватовичем, кандидатом химических наук (02.00.03 - Органическая химия), доцентом кафедры органической и биоорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях ФГБОУ ВО УУНиТ, утвержденном проректором по науке ФГБОУ ВО УУНиТ, доктором физико-математических наук, профессором Шарафуллинским Ильдусом Фанисовичем, указала, что диссертационная работа Артемьевой Анны Сергеевны «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют важное значение для науки и практики. Выводы и положения работы достоверны и обоснованы. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Артемьевой Анны Сергеевны «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Артемьева Анна Сергеевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **38** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликованы **6** статей в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), тезисы **25** докладов на международных и российских конференциях, получено **7** патентов РФ на изобретения. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

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 Yh 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. The Synthesis of (2S, 3S, 4R)-2,3-Dialkyl-N-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydro-4-Quinolines 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.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:

доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13 – Нефтехимия), профессора, профессора кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ) Раскильдиной Гульнары Зинуровны; доктора технических наук (05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессора, заведующего кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО СамГТУ) Тыщенко Владимира Александровича и доктора химических наук (специальность 1.4.12 – Нефтехимия), доцента, профессора кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО СамГТУ Максимова Николая Михайловича; кандидата химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), ведущего научного сотрудника, руководителя НТК «Темплатный синтез» Отдела нетрадиционных каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Пархомчук Екатерины Васильевны; кандидата технических наук (05.17.01 –

Технология неорганических веществ), доцента кафедры «Химические технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова» Сулимы Сергея Ивановича; доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента, декана химико-технологического факультета, заведующего кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВГТУ) Шишкина Евгения Вениаминовича и кандидата химических наук (05.17.04 – Технология органических веществ), доцента кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО ВГТУ Небыкова Дениса Николаевича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Не отражены на схемах значения выходов целевых продуктов.
2. По какой причине в оптимизационных экспериментах использовались в качестве растворителя только бензол и хлорбензол?
3. Каким образом показано влияние ZnO как донора электронов? Следует отметить, что ZnO способен модифицировать приповерхностную кристаллическую структуру, однако допирование электронов может быть продемонстрировано, например, по изменению волновых характеристических полос в спектре молекул-зондов при ИК-спектроскопии. Поводились ли такого рода исследования для синтезированных образцов катализаторов?
4. В экспериментах автор использует различные растворители, однако в автореферате эффекты растворителей не обсуждаются. Учитывая, что растворитель оказывает влияние как на реагенты в составе раствора, так и на адсорбционные и донорно-акцепторные свойства каталитически активных центров, то необходим комментарий по указанным видам влияния возможности использования растворителей для повышения эффективности процессов.
5. В автореферате отсутствует информация об объемах реакторов синтеза катализаторов и получения хинолинов, а также количестве полученных в них продуктов, размера и формы, прочности гранул катализаторов.
6. Нет информации о способах нанесения на цеолиты и химическом составе предшественников промоторов катализаторов, которая необходима для проведения сравнения каталитических свойств нанесенных оксидных систем, представленных в диссертации и имеющихся в научной литературе.
7. Неясно, как получены некоторые значения, например, в табл. 2 и 4 величина БКЦ/ЛКЦ?
8. В табл. 5 отмечено некоторое увеличение объема макропор после введения оксидов металлов. Чем может быть обусловлено такое увеличение?

9. Непонятно, почему при добавлении 40-90 % алюмосиликата для разных образцов отношение Si/Al остается постоянным (табл. 1), а с увеличением доли исходного цеолита объем мезопор возрастает, хотя у исходного цеолита он минимален?
10. В тексте автореферата не приведены сведения о давлении, при котором проводились исследования.
11. Как осуществляли регенерацию цеолитных катализаторов?
12. На стр. 8 автореферата опечатка: «... с использованием в качестве аморфного связующего материала *метакаолин*».

Соискатель Артемьева Анна Сергеевна ответила на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласилась с замечаниями 1 и 12. На остальные ответила и привела собственную аргументацию (вопросы 2-11):

Ответ на вопрос 2: подбор растворителей был осуществлен заранее. Бензол и хлорбензол в условиях реакции являются инертными и не вступают в химические превращения в условиях реакции.

Ответ на вопрос 3: известно, что ZnO является донором электронов (полупроводник n-типа), поэтому молекула *n*-пропанола адсорбируется на нем с диссоциацией связи O-H, что приводит к дегидрированию спирта. В случае акцепторов электронов (например, NiO), в их присутствии идет хемосорбция кислорода за счет свободной пары электронов, что приводит к дегидратации спирта. ИК-спектроскопию использовали для определения кислотных свойств катализаторов. В спектре адсорбированного пиридина на образце ZnO/Na-Y_h присутствуют полосы поглощения 1545, 1489, 1443 см⁻¹, которые связаны с БКЦ, БКЦ+ЛКЦ, и ЛКЦ, соответственно. По сравнению с исходным цеолитом Na-Y_h, изменение спектральных характеристик не наблюдалось.

Ответ на вопрос 4: синтез хинолинов и других N-гетероциклов проводили без растворителя и в среде бензола или хлорбензола. Выявлено, что растворители оказывают различное влияние на состав продуктов реакции. Например, в присутствии цеолита ZSM-5 в бензоле образуется 3,4-диметил-N-фенилпиррол, в хлорбензоле – 3-метил-2-этилхинолин. Мы предполагаем, что хлорбензол, благодаря большей энергии адсорбции, чем у бензола, и возможности взаимодействия с ЛКЦ цеолита через атом хлора, блокирует часть ЛКЦ и БКЦ, которые требуются для формирования пиррола. В связи с этим, в среде хлорбензола образуется производное хинолина.

Ответы на вопросы 5 и 6: данная информация приведена в тексте диссертации.

Ответ на вопрос 7: отношение БКЦ/ЛКЦ рассчитано как соотношение концентрации БКЦ к ЛКЦ при 150 °С.

Ответ на вопрос 8: приведенные значения макропор изменяются в пределах 0,01 см³/г, что можно отнести к погрешности измерения

Ответ на вопрос 9: соотношение всех компонентов реакционной массы (алюмосиликат, микропористый цеолит, Na₂SiO₃) подобраны таким образом, чтобы

соотношение Si/Al оставалось постоянным ($\text{Si/Al} = 12$). Формирование мезопор в указанных цеолитах происходит благодаря неполному срастанию нанокристаллов. Увеличение содержания цеолитной затравки в исходных гранулах приводит к росту количества центров кристаллизации и, соответственно, нанокристаллов, поэтому объем мезопор в итоговом материале увеличивается.

Ответ на вопрос 10: все эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Ответ на вопрос 11: окислительную регенерацию проводили при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в токе осушенного воздуха в течение 5 ч.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Артемьева Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет» **Долуда Валентин Юрьевич** является авторитетным исследователем, область научных интересов которого: катализ, кинетика химических реакций, цеолиты, оксиды, нефтехимический синтез и др., что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Артемьевой Анны Сергеевны.

Кандидат химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Пономарева Ольга Александровна** является ведущим специалистом в области гетерогенного катализа, автор более 150 научных работ, среди которых заметное место занимают работы, связанные с химическим синтезом в присутствии цеолитов.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ, г. Уфа) в течение нескольких лет на высоком уровне проводятся исследования по синтезу гетероциклических соединений в присутствии цеолитных катализаторов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые установлены закономерности синтеза хинолинов реакциями анилинов с одно- и многоатомными спиртами в присутствии новых катализаторов на основе

гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y_h и H-ZSM-5_h. **Показано**, что цеолиты с иерархической пористой структурой демонстрируют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми аналогами. Это обусловлено наличием мезо- и макропор, которые облегчают диффузию реагентов к активным центрам внутри пор, а также продуктов реакции из пор в реакционный объем. Кроме того, иерархическая структура создает благоприятные условия для формирования объемных молекулярных структур, таких как хинолины;

впервые изучено влияние состава исходных гранул цеолита H-ZSM-5_h на их каталитические свойства в реакции анилина с глицерином. Наибольшая активность и селективность в синтезе хинолина наблюдалась для катализатора, полученного из гранул, содержащих 60 % микропористого цеолита H-ZSM-5 и 40 % аморфного алюмосиликата, что обусловлено наличием наноразмерных кристаллитов и максимальным объемом мезопор в данном образце;

впервые разработаны условия проведения реакции анилина с 1,2-пропандиолом в присутствии гранулированного иерархического цеолита H-ZSM-5_h, позволяющие проводить процесс с высокой конверсией (99 %) и селективностью по 3-метил-2-этилхинолину (60 %);

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 реакциями анилина с 1,2-диолами. Исследовано влияние структурного типа цеолита и условий реакции на селективность процесса. Показано, что при использовании H-ZSM-5_h преимущественно образуется 3-метил-2-этилхинолин (селективность образования 60 %), тогда как на H-Y_h основным продуктом является 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (55 %). **Обнаружено** влияние растворителя на селективность реакции циклоконденсации анилина с 1,2-пропандиолом в присутствии H-ZSM-5_h: в бензоле образуется преимущественно 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (селективность образования 58 %), в хлорбензоле – 3-метил-2-этилхинолин (60 %). Кроме того, **показано**, что при переходе от периодического реактора смешения (автоклава) к проточному реактору вытеснения (проточная установка со стационарным слоем катализатора) основным продуктом становится 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (селективность до 85 %);

исследованы каталитические свойства модифицированных цеолитов Me_xO_y/Na-Y_h (Me = Co, Ni, Cu, Zn) в реакции анилина с *n*-пропанолом. **Установлено**, что их каталитические свойства зависят от природы металла, а также от силы и концентрации кислотных центров. Наиболее селективно хинолины (63 % при конверсии анилина 49 %) образуются в присутствии образца ZnO/Na-Y_h, характеризующегося низкой концентрацией слабых кислотных центров; **разработаны** каталитические методы получения промышленно значимых гетероциклических соединений (хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола) с выходами до 78 % в присутствии новых катализаторов

на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y_h и H-ZSM-5_h.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что предложен новый подход к синтезу N-гетероциклов под действием гранулированных цеолитов Y_h и ZSM-5_h с иерархической пористой структурой. Установлены ключевые закономерности влияния структуры катализаторов на их активность и селективность в реакциях анилинов со спиртами.

Разработанные каталитические методы позволяют осуществлять эффективный синтез важных гетероциклических соединений, что представляет практический интерес для фармацевтической и химической промышленности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны высокоэффективные гетерогенно-каталитические методы синтеза ценных азотсодержащих гетероциклов (хинолина, его алкилированных производных, алкилтетрагидрохинолинаминов, а также 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола) с выходами до 78 % на основе гранулированных цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой. Разработанные способы защищены патентами Российской Федерации (№№ 2697876, 2786740, 2797946, 2803740, 2808560, 2830162, 2831365), что свидетельствует о новизне предложенных решений и перспективе внедрения в промышленных масштабах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты экспериментальных работ однозначно подтверждены с помощью современных физико-химических методов исследования материалов и структур. Анализ и идентификация полученных продуктов каталитических превращений выполнены с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, одномерной и двумерной ЯМР ¹H и ¹³C- спектроскопии. Исследования физико-химических свойств катализаторов проводились с использованием следующих методов: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ртутная порометрия, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина;

идея работы базируется на использовании в синтезе хинолинов и других N-гетероциклов цеолитов с иерархической (микро-, мезо-) пористой структурой, в которых снижены диффузионные ограничения для реагентов и продуктов, а также создаются условия для формирования объемных молекул.

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (ClarivateAnalytics)).

Личный вклад соискателя 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.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. Насколько 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 авторов, располагаются частицы нанесенных оксидов металлов в образцах ZnO/Na-Y_h, NiO/Na-Y_h, Co₃O₄/Na-Y_h, CuO/Na-Y_h?
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.
6. Какова природа БКЦ в NaY_h?
7. Рис.2.11. Каким колебаниям соответствует полоса 1456 см⁻¹ в ИК-спектре адсорбированного Ру на CuO/NaY_h?
8. На схеме 1.13, на которой представлен механизм реакции Скраупа, для осуществления последней стадии (реакция С) необходим окислитель. Что выступает в качестве окислителя на H-формах цеолита? Аналогичный вопрос по образованию 1d из 2b на схеме 3.8.
9. Заключение на с. 55 о том, что «высокая активность и селективность.....и наиболее высокой среди исследованных образцов концентрации кислотных центров» некорректно, поскольку количество кислотных центров с учетом точности метода во всех трех иерархических ZSM-5_h близко.
10. 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 хинолин. В пользу этого предположения говорит тот факт, что размеры кристаллов ZSM-5_h 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-5_h.

11. Дезактивируются ли катализаторы в синтезе ТГХА из анилина и пропандиола? Что можно сказать о дезактивации MeO/NaY_h катализаторов?
12. Почему на HY_h 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 хинолина ТГХА, а в автоклаве – через образование протонированного пропандиола с последующим образованием индола?
13. С чем связано то, что процентное содержание микропор не меняется в трех образцах цеолитов H-ZSM-5_h? Что из себя представляют мезопоры в данном случае?
14. Почему оксиды наносили на цеолит Y? Хинолины, вроде бы, лучше получались на цеолите ZSM-5. И как объяснить то, что в реакциях с многоатомными спиртами лучше работает ZSM-5? Что происходит с переходными металлами на Y, что он начинает хорошо работать?
15. Какие комплексы металлов приводят к образованию хинолинов с высокой селективностью? На чём основывался выбор нанесенных металлов?
16. Как зависят выходы хинолинов от основности ароматического амина, в данном случае анилина?
17. Почему такая высокая температура используется для синтеза хинолинов на цеолитах?
18. Смотрели ли стабильность цеолитов больше 4-х циклов?
19. Какая реакция лучше с экономической точки зрения и с точки зрения эффективности процесса получения хинолинов: с трех-, двух- или моноатомными спиртами?
20. Использовали ли в синтезе хинолинов 1,3-диолы или альдегиды? Хинолины образуются более селективно в реакциях с альдегидами или спиртами?

Соискатель согласился с замечаниями 5, 9, 10. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-4, 6-8, 11-20):

Ответ на вопрос 1: для проведения реакции циклоконденсации необходимы высокие температуры, при более низких температурах основные продукты реакции –

линейные продукты конденсации спиртов с анилином. Кроме того, при проведении реакции анилина с *n*-пропанолом, на активных центрах адсорбируется не только спирт, но и амин, поэтому дегидратация идет менее интенсивно.

Ответ на вопрос 2: в использованных условиях регенерации изменения физико-химических характеристик цеолитов не происходит. Косвенно это подтверждается восстановлением активности и селективности цеолита H-ZSM-5_h в синтезе хинолинов реакцией Скраупа.

Ответ на вопрос 3: согласно данным спектрофотометрии, частицы нанесенных оксидов присутствуют как на поверхности цеолитов, так и внутри пор, о чем свидетельствует уменьшение объема микропор.

Ответ на вопрос 4: вопрос, по-видимому, относится к содержанию автореферата, в тесте диссертации приведено более подробное обсуждение маршрутов реакций анилина со спиртами.

Ответ на вопрос 6: в Na-Y_h содержатся слабые БКЦ, относящиеся к Si-OH группам аморфной фазы алюмосиликатов и к Al-OH группам внекаркасного алюминия.

Ответ на вопрос 7: в литературе полосу поглощения 1456 см⁻¹ связывают с пиридином, адсорбированном на катионах меди (Cu²⁺), что указывает на частичный ионный обмен, протекающий в ходе пропитки.

Ответ на вопрос 8: дегидрирование дигидрохинолинов в хинолины происходит при переносе водорода от насыщенных молекул к основаниям Шиффа или производным ненасыщенных альдегидов.

Ответ на вопрос 11: да, дезактивация идет: в синтезе ТГХА на образцах в H-форме образуется до 9 % кокса, в синтезе хинолинов на Me-содержащих образцах – до 21 %.

Ответ на вопрос 12: состав продуктов зависит от условий проведения реакции. В автоклаве реакцию проводили при 260 °С, в проточной установке – при температуре более 350 °С. Известно, что область температур для образования индолов – 230-260 °С. Проведение реакции при высокой температуре (350-450 °С) способствует более быстрой дезактивации кислотных центров внутри микропор цеолита H-Y_h, которые ответственны за образование прекурсора индолов, в связи с чем реакция идет по «хинолиновому» маршруту.

Ответ на вопрос 13: объем микропор в образце меняется, но процентное содержание остается постоянным. В образцах мезопоры являются межкристаллическими, они расположены между сростками наноразмерных кристаллов.

Ответ на вопрос 14: при выполнении работы в качестве носителей были использованы как цеолиты Na-ZSM-5_h, так и Na-Y_h. Результаты по ZSM-5 не приведены в диссертационной работе, поскольку хинолины в присутствии этих образцов практически не образуются из моноатомных спиртов. Это, возможно, связано с низкой концентрацией кислотных центров в цеолитах Na-ZSM-5_h, в сравнении с цеолитами Na-Y_h.

Ответ на вопрос 15: в качестве гомогенных катализаторов для синтеза хинолинов использовались комплексы благородных металлов. Для модифицирования были выбраны оксиды переходных металлов, поскольку на оксидах благородных металлов идет более сильная адсорбция спирта, чем на оксидах переходных металлов, поэтому именно оксиды переходных металлов в большей степени используются для дегидрирования спирта.

Ответ на вопрос 16: в случае цеолитов большую роль на выход хинолинов оказывает не основность аминов, а размер заместителя. С увеличением размера заместителя снижается выход хинолинов.

Ответ на вопрос 17: если проводить реакцию при более низкой температуре, то будет наблюдаться очень низкая конверсия анилина, и будут образовываться преимущественно продукты линейной конденсации анилина со спиртами. Для образования хинолинов в присутствии цеолитов требуются более высокие температуры.

Ответ на вопрос 18: нет, не смотрели.

Ответ на вопрос 19: из всех изученных спиртов эффективнее применять глицерин (трехатомный спирт), поскольку хинолины в присутствии цеолитов образуются наиболее селективно именно в реакции Скраупа. Кроме того, образцы можно регенерировать и использовать повторно. Хинолин является более востребованным продуктом, чем, например, алкилхинолины.

Ответ на вопрос 20: из диолов были использованы только 1,2-диоли. Синтез хинолинов реакцией анилинов с альдегидами под действием цеолитов был осуществлен в предварительных работах, эти результаты не вошли в диссертацию. Более селективно хинолины образуются при использовании многоатомных спиртов.

Диссертационная работа Артемьевой Анны Сергеевны «Синтез хинолинов в присутствии гранулированных цеолитов FAU и MFI с иерархической пористой структурой» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 18 июня 2025 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по разработке эффективных способов получения промышленно значимых хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола в присутствии новых катализаторов на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y_h и H-ZSM-5_h, имеющей важное научное и практическое значение в области гетерогенного катализа, присудить Артемьевой Анне Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.14. Кинетика и катализ), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 18, против – нет, воздержавшихся – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

18.06.2025