

## ОТЗЫВ

официального оппонента  
на диссертационную работу Филипповой Надежды Александровны  
«Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 1.4.12. – Нефтехимия

Современный мир немислим без использования продуктов органического синтеза. Азот-гетероциклические соединения, благодаря их химической и биологической активности, широко применяются в фармацевтической, электронной, текстильной, нефтехимической промышленности и сельском хозяйстве. В настоящее время в России отсутствует их производство, при этом потребность в пиридине и его гомологах постоянно увеличивается. По прогнозам среднегодовой темп роста мирового рынка пиридиновых производных составит более 5% в период с 2021 по 2026 гг. Поэтому диссертационная работа Филипповой Н.А., посвященная разработке новых способов синтеза пиридинов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах, обладающих иерархической структурой пор, несомненно, является *актуальным* и крайне востребованным исследованием.

*Научная новизна* работы связана с разработкой новых методов синтеза пиридина, алкил-, диалкил- и триалкилпиридинов различного строения, основанных на циклоконденсации альдегидов состава C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, спиртов состава C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> и формальдегида, ацетона, этанола и ацетона с аммиаком. Впервые автором диссертации были изучены в данных процессах иерархические молекулярные сита, полученные на основе цеолитов структурных типов FAU(Y) и MFI, а также аморфные мезопористые алюмосиликаты. Установлено, что катализаторы с иерархической пористой структурой более активны и стабильны по сравнению с их микропористыми аналогами. Показано, что для молекулярных сит с микро-, мезо-, макропористой структурой и аморфных мезопористых алюмосиликатов определяющими параметрами, которые влияют на их активность, являются количество и сила кислотных центров. Впервые проведено систематическое изучение влияния состава, природы и концентрации активных центров иерархических FAU и MFI и мезопористых аморфных алюмосиликатов, а также влияния условий проведения процесса на конверсию и селективность в реакциях получения пиридина и его гомологов.

*Практическая значимость* работы заключается в том, что предложены эффективные методы получения 2-метил-5-этилпиридина, 3,5-диметилпиридина, 2-

метил-3,5-диметилпиридина, 3,5-диэтилпиридина, 2,4,6-триметилпиридина; разработаны способы получения пиридинов из спиртов, которые являются более доступными, дешевыми и экологичными по сравнению с альдегидами, а также разработаны катализаторы для осуществления этих процессов. Кроме того, полученные автором результаты по закономерностям синтеза N-гетероциклических соединений, по влиянию физико-химических свойств цеолитов, иерархических материалов на их основе, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов на каталитические свойства, могут быть использованы для дальнейших фундаментальных исследований в области катализа гетероциклических соединений и разработке отечественных технологий получения пиридина и его гомологов.

Диссертационная работа, общим объемом 132 страницы, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, а также заключения и списка цитируемой литературы. Она содержит 39 рисунков, 38 схем и 28 таблиц, список литературы включает 220 наименований.

Во введении автор обосновывает актуальность, новизну, теоретическую и практическую значимость работы, формулирует цели и задачи и выбор объектов предстоящего исследования. Сформулированным задачам подчинены структура и содержание обзора литературы, в котором анализируется литература по применению и способам получения пиридинов, в том числе промышленным. Полнота обзора литературы свидетельствует о широком кругозоре аспиранта в данной области знаний. В экспериментальной части подробно описаны способы получения и модифицирования катализаторов, методики синтеза пиридинов, физико-химические методы анализа образцов, методики проведения каталитических экспериментов. Следует отметить большой объем экспериментальной работы, выполненной аспирантом. В работе изучены физико-химические и каталитические свойства более 20 образцов кристаллических и аморфных алюмосиликатов, которые отличаются структурой, химическим составом, степенью декатионирования, природой ионообменного катиона, модификатора. Все синтезированные материалы охарактеризованы с использованием комплекса современных физико-химических методов (химический анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, ИК-, ЯМР-спектроскопия). 3 глава диссертации посвящена обсуждению результатов. Первый раздел главы посвящен физико-химическим свойствам исследованных катализаторов. Результаты исследований различными методами грамотно интерпретированы, взаимно дополняют друг друга. Несомненной заслугой аспиранта

является детальное исследование пористых характеристик образцов и их кислотных свойств, что в дальнейшем позволило установить закономерности каталитического действия изученных образцов и установить основные факторы, определяющие активность, селективность и стабильную работу катализаторов синтеза пиридинов. Второй раздел посвящен изучению каталитических свойств кристаллических и аморфных алюмосиликатов в реакциях карбонильных соединений с аммиаком, а также спиртов и карбонильных соединений с аммиаком. Автором проведена огромная научно-исследовательская работа. Изучено 8 процессов получения практически важных пиридинов: реакции циклоконденсации ацетальдегида, пропаналя, бутаналя и ацетона с аммиаком, этанола, пропанола, бутанола и пентанола с формальдегидом и аммиаком, а также этанола с ацетоном и аммиаком. На наиболее эффективных в каждом процессе катализаторах исследовано влияние условий проведения реакции на показатели конверсии, селективность образования продуктов, а также стабильность работы и возможность регенерации образцов. После литературного обзора и 3-ей главы сформулированы основные достижения и результаты, что облегчает восприятие материала. В «Заключении» сформулированы выводы по работе.

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

1. Впервые показана эффективность иерархических молекулярных сит, полученных на основе цеолитов Y и MFI, и аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов взаимодействием карбонильных соединений с аммиаком и спиртов с карбонильными соединениями и аммиаком.
2. Впервые установлено, что наличие мезо- и макропор в структуре кристаллических и аморфных алюмосиликатов приводит к увеличению активности, селективности и стабильности работы катализаторов получения пиридинов. Наблюдаемый эффект обусловлен как уменьшением диффузионных ограничений для молекул реагентов и продуктов реакции, так и оптимизацией кислотных свойств иерархических материалов.
3. Разработаны эффективные способы получения практически важных пиридинов, таких как 2-метил-5-этилпиридин, 3,5-диметилпиридин, 2-метил-3,5-диметилпиридин, 3,5-диэтилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин с селективностью 100%, 97%, 58%, 60% и 67% соответственно.
4. Установлены корреляции между физико-химическими и каталитическими свойствами катализаторов синтеза пиридинов.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Различия в каталитических свойствах цеолитов и аморфных алюмосиликатов автор объясняет как отличием в концентрации сильных кислотных центров, так и их силой (с. 69, 70, 74, 91). Однако это утверждение вызывает большие сомнения, поскольку, во-первых, аммиак, как основная молекула, адсорбируется на кислотных центрах катализатора, поэтому в каталитических реакциях могут принимать участие только те центры, которые десорбируют аммиак при температурах ниже температуры реакции, и с большой долей вероятности при 150 и 300 °С сильные брэнстедовские центры (БКЦ) не «работают». На с. 102 сам автор пишет, что даже при 400 °С большинство кислотных центров, как «слабых» так и «сильных», могут быть дезактивированы молекулами аммиака. Во-вторых, аморфные алюмосиликаты с Si/Al 10, на которых практически отсутствуют сильные БКЦ, сопоставимы по выходу МЭП при взаимодействии аммиака с ацетальдегидом с 0,95Н –У, имеющим большое количество сильных БКЦ (табл. 16 и 17). Аналогично результаты получены для реакции этанола с формальдегидом и аммиаком. (табл. 24 и 26). В третьих, в реакциях спиртов с формальдегидом и аммиаком не происходит дегитратации спиртов с образованием олефинов, которая протекает на сильных БКЦ, что с большой вероятностью объясняется тем, что все сильные БКЦ «закрываются» аммиаком. Возможно, наблюдаемые каталитические свойства цеолитов и аморфных алюмосиликатов объясняются тем, что в их порах молекулярного размера, где присутствуют ОН-группы различной этиологии, происходит адсорбция органических молекул, которые расположены близко друг от друга, при этом за счет пространственной организации облегчается либо формирование переходного состояния, либо циклоконденсацию кислород- и азотсодержащих молекул, что приводит к образованию пиридинов различного строения.
2. Некорректно называть образцы, модифицированные оксидами железа и свинца катионными формами цеолита, поскольку модификатор находится в цеолите в виде оксида, а не в катионной позиции, компенсируя заряд решетки цеолита.
3. На с. 56 текста указано, что с увеличением степени декатионирования количество слабых КЦ уменьшается, а сильных – растет. Тогда как данные табл. 7 противоречат этому утверждению.
4. На с. 57. увеличение атомного соотношения Si/Al при повышении степени ионного обмена у Na-Y<sub>h</sub> объясняется тем, что при термической обработке

образцов, проводимой вслед за ионным обменом, происходит dealюминирование. Однако хорошо известно, что при термической обработке алюминий может выйти из тетраэдрических позиций каркаса цеолита, при этом он находится в порах цеолита, и результаты химанализа, который определяет элементный состав образца, не должны изменяться. Для того, чтобы удалить алюминий, необходимо обработать образец кислотой.

5. Меньшую активность цеолитов H-ZSM-5 и H-ZSM-12 в реакциях ацетальдегида с аммиаком и этанола с формальдегидом и аммиаком автор объясняет меньшей доступностью кислотных центров. Хотя это может быть связано с тем, что в этих цеолитах Si/Al в 2-3 раза выше по сравнению с BEA и Y, а, следовательно, и количество активных центров, на которых протекает превращение, в 2-3 раза меньше. Кроме того, нет информации о размере кристаллов сравниваемых цеолитов, что тоже немаловажно для катализа.
6. С чем связаны различия в селективности по пиридину и пиколинам для MFI с Si/Al 15 и 25 при одинаковой конверсии? (Табл.20 и 21). Отличие в количестве кислотных центров как раз должно было оказать влияние на конверсию, а одинаковая структура обеспечить близкие селективности.
7. Каковы доверительные интервалы представленных в тексте экспериментальных величин? Каковы ошибки методов? Какова воспроизводимость полученных данных?

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Она написана грамотно, доступным языком с минимальным количеством опечаток, аккуратно оформлена.

Высококвалифицированное применение современных физико-химических методов для решения поставленных в диссертационной работе целей и задач, критический анализ полученных экспериментальных данных и сопоставление их с литературными обеспечивают высокую степень **достоверности** полученных результатов и **обоснованность** сделанных выводов. Материалы диссертационной работы апробированы на престижных всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 63 печатные работы, в том числе глава в монографии, 8 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. По способам получения азотсодержащих соединений, разработанных в диссертации, получено 9 патентов РФ, что свидетельствует о **новизне и практической значимости работы**.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и основные выводы работы.

Диссертационная работа Филипповой Надежды Александровны «Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой решена научная задача по разработке эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза пиридина и алкилпиридинов взаимодействием алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком, имеющей существенное значение для нефтехимии. По объёму 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 1.4.12. – «Нефтехимия» (по химическим наукам), а именно следующим пунктам областей исследований: п.2 – Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов, подбор катализаторов, п.3 - Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др. Автор работы Филиппова Надежда Александровна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. - «Нефтехимия».

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

14 ноября 2022 г.



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

Контактные данные:

Телефон: 8(495)9393570

e-mail: oaronomareva@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