

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по научной и инновационной  
работе Федерального

государственного бюджетного

образовательного учреждения

высшего образования «Валкирский

государственный университет»

д.ф.-м.н., профессор

Мустафина С.А.

« 24 » 10 2022 г

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

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

Органические соединения, содержащие пиридиновый фрагмент в своем составе, являются базовыми для синтеза лекарственных препаратов, красителей, флокулянтов, эмульгаторов, латексов, ионообменных смол и других полезных материалов.

В основе современных синтетических промышленных методов получения пиридинов лежит циклоконденсация карбонильных соединений с аммиаком в условиях катализа алюмосиликатами, промотированных соединениями переходных или редкоземельных металлов. Причем выходы пиридинов, как правило, не превышает 60 % по причине быстрой дезактивации указанных выше катализаторов, обусловленной наличием в них сильнокислотных центров и микропористой структуры.

Поэтому разработка и поиск эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза пиридинов с использованием новых каталитических систем представляется **актуальным**.

Представленная диссертационная работа демонстрирует успешное достижение поставленных целей - разработку гетерогенно-каталитических способов синтеза целевых пиридинов.

**Новизна работы** заключается в том, что впервые исследованы каталитические свойства (активность, селективность и стабильность) новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Y<sub>h</sub>, H-ZSM-5<sub>h</sub> и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе ряда практически важных пиридинов.

Диссертационная работа Филипповой Н.А. выстроена классическим образом. Она включает введение, литературный обзор, посвященный описанию основных областей использования пиридинов, а также способах их синтеза, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, а также список используемой литературы. Текст диссертации изложен на 132 страницах машинописного текста и включает 38 схем и 39 рисунков. Список используемой литературы содержит ссылки на 220 работ.

Во введении обоснована актуальность работы, цель, поставленные задачи научного исследования, научная новизна, практическая значимость, личный вклад автора, а также апробация результатов работы.

Литературный обзор состоит из двух подразделов и обобщает данные о современном состоянии методов синтеза пиридинов, а также включает вопросы об их практическом применении. Обзор литературы является достаточно полным, проведён на высоком уровне, создает предпосылки к последующим задачам по поиску эффективных гетерогенно-каталитических способах синтеза пиридинов и свидетельствует об умении диссертанта логично и грамотно обобщать данные, представленные в оригинальных источниках.

В экспериментальной части приведены методики синтеза пиридинов, представленных в диссертационной работе; представлено описание всех синтезированных соединений. Постановка эксперимента и интерпретация

полученных результатов, свидетельствует о высокой научной квалификации диссертанта.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и является логическим продолжением литературного обзора. Она полностью отражает ход проделанной работы и выводы по диссертации. Данный раздел диссертации демонстрирует важные с научной и практической точек зрения результаты, подтверждающие успешность решения всех поставленных задач.

Список используемой литературы содержит 220 ссылок как на зарубежные, так и отечественные рецензируемые журналы, в том числе написанные за последние пять лет.

В целом, диссертационная работа соответствует поставленным целям и является законченным научным исследованием, соответствует требованиям ВАК.

#### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Научные положения, сформулированные в диссертационной работе Филипповой Н.А., обоснованы и в полной мере согласуются с современными представлениями в области органического и нефтехимического синтеза. Диссертационная работа включает научный материал, охватывающий период с 1982 по 2021 год, включая результаты, полученные диссертантом. В выводах полностью отражается суть работы.

В результате Филипповой Н.А. показано следующее:

- физико-химические свойства новых каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y<sub>h</sub>, H-ZSM-5<sub>h</sub> и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM;
- каталитические свойства цеолитов с иерархической пористой структурой (H-Y<sub>h</sub>, H-ZSM-5<sub>h</sub>) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе различных пиридинов реакциями циклоконденсации алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком;
- зависимость каталитических свойств исследованных цеолитов и аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов от химсостава катализаторов; природы, концентрации и силы активных центров; текстуры образцов;
- условия синтеза пиридинов, позволяющие получать их с максимальным выходом.

Строение синтезированных пиридинов надёжно доказано при комплексном использовании физико-химических методов (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, масс-спектрометрия и т.д.), что свидетельствует о **высокой степени достоверности полученных результатов.**

#### **Значимость для науки результатов диссертационного исследования автора**

Оценивая научную значимость диссертационной работы, необходимо отметить наиболее значимые моменты:

- разработан новый подход к синтезу практически важных пиридинов;
- разработаны способы управления активностью и селективностью представленных каталитических систем в синтезе различных пиридинов.

#### **Значимость для производства результатов диссертационного исследования автора**

Практическая значимость работы автора состоит в выявлении условий количественного выхода практически важных пиридинов (3-метилпиридина, 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридинов, 2-метил-5-этилпиридина, 2-этил-3,5-диметилпиридина, 2-пропил-3,5-диэтилпиридина и 2,4,6-триметилпиридина) в присутствии  $\text{H-Y}_h$  и ASM-10.

#### **Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы**

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные положения и выводы диссертационной работы. По материалам диссертации опубликовано 63 работы, из них 8 статей в ведущих рецензируемых журналах, 1 монография и 45 тезисов докладов на конференциях различных уровней.

#### **Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для разработки перспективных для практической реализации методов синтеза востребованных азотгетероциклов; в спецкурсах по органической химии и химии гетероциклических соединений (ИНХС РАН, ИХН СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИК СО РАН, КНИТУ).

## **Замечания и пожелания по диссертационной работе и ее автореферату**

Принципиальных замечаний по содержанию и оформлению диссертационной работы нет, а имеющиеся, носят частный и рекомендательный характер и никак не снижают ценности выполненного исследования.

1. Согласуются ли представленные гетерогенно-катализируемые реакции синтеза пиридинов с принципом shape selectivity?

2. С чем связано отсутствие нумерации соединений и значений их выходов на схемах по всей диссертации и автореферату?

3. Имеется неудачное выражение «...ряд достаточно простых пиридинов...» (4 абзац, 10 стр. диссертации). Что означает понятие «простых пиридинов»?

4. В каких-то схемах (схема 17, схема 26 и т.д.) указаны условия, а в остальных нет? С чем это связано?

5. Имеется ряд опечаток:

- «Масс-спектр  $^1\text{H}$ » в разделе экспериментальная часть стр. 45 диссертации

- «карбонат 2.6-бисгидроксиметилпиридина» стр. 10 диссертации;

6. С какой целью и в обсуждении результатов и в экспериментальной части приводятся методики синтеза веществ?

7. Описание ЯМР-спектров веществ оформлено не единообразно.

### **Заключение**

На основании изложенного выше, можно сделать заключение, что диссертационная работа Филипповой Н.А. «Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов» является самостоятельным законченным исследованием и по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности научных положений и выводов соответствует п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор Филиппова Надежна Александровна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры органической и биоорганической химии федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет», протокол № 7 от «21» октября 2022 года.

**Талипов Рифкат Фаатович**

доктор химических наук (02.00.03-Органическая химия);

профессор;

заведующий кафедрой органической и биоорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»;

Адрес электронной почты: talipovrf@mail.ru

Тел: +7(347) 229-97-29

Талипов Рифкат Фаатович

**Тухватшин Вадим Салаватович**

кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия)

доцент кафедры органической и биоорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»;

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Тел: +7(347) 229-97-29

Тухватшин Вадим Салаватович

Наименование  
организации:

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Башкирский государственный университет» (ФГБОУ  
ВО «БашГУ»)

Почтовый адрес:

450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Телефон:

+7(347) 229-97-29

Адрес электронной  
почты:

rector@bsunet.ru

Сайт:

<https://bashedu.ru>



Подпись д.х.н., проф. Талипова Р.Ф.,

к.х.н. Тухватшина В.С. заверяю

Ученый секретарь БашГУ



Баимова С.Р.

24.10.2022

Я, Талипов Рифкат Фаатович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.428.01, и их дальнейшую обработку.

Я, Тухватшин Вадим Салаватович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.428.01, и их дальнейшую обработку.