

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» Министерства науки и высшего
образования РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16 декабря 2022 г. № 19

О присуждении Филипповой Надежде Александровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов» по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия» принята к защите 10 октября 2022 г., протокол № 16 диссертационным советом 24.2.428.01 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Минобрнауки России (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; приказ №105/нк от 11.04.2012 г.).

Соискатель Филиппова Надежда Александровна 1990 года рождения.

В 2013 году Филиппова Надежда Александровна окончила с отличием магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет» по направлению подготовки 020100.68 «Химия».

В период подготовки диссертации с 01.03.2013 по 31.08.2017 Филиппова Надежда Александровна обучалась в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (диплом об окончании аспирантуры не выдавался).

С октября 2019 по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Григорьева Нелля Геннадьевна работает ведущим научным сотрудником лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного

подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук»;

Пономарева Ольга Александровна, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (01.11.2022 реорганизован в Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий») в своем положительном заключении, подписанном Талиповым Рифкатом Фаатовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой органической и биорганической химии химического факультета, и Тухватшиным Вадимом Салаватовичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры органической и биорганической химии химического факультета, указали, что автор диссертационной работы Филиппова Надежда Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия».

Соискатель имеет 63 научные работы, все по теме диссертации: 8 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS, из них 3 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, общим объемом 70 стр. (авторский вклад 10,3 стр.); 1 монография, общим объемом 31 стр. (авторский вклад 4,4 стр.); 45 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; получено 9 патентов Российской Федерации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Grigor'eva N.G., Filippova N.A., Bubennov S.V., Khazipova A.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. Microporous and micro-meso-macroporous Y zeolites in the synthesis of 2-methyl-5-ethylpyridine // Petroleum Chemistry.– 2021.– Т.61, №3.– С.364-369.
2. Григорьева Н.Г. Мезопористые алюмосиликаты в синтезе N-гетероциклических

соединений / Н.Г. Григорьева, М.Р. Аглиуллин, С.А. Костылева, С.В. Бубеннов, 23 В.Р. Бикбаева, Н.А. Филиппова, Б.И. Кутепов, N. Narender // Кинетика и Катализ.– 2019.– Т.60, №1.– С.81-92.

3. Grigorieva N.G. A hierarchically zeolite Y for the N-heterocyclic compounds synthesis / N.G. Grigorieva, S.A. Kostyleva, S.V. Bubenov, V.R. Bikbaeva, A.R. Gataulin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, T.R. Prosochkina, B.I. Kutepov, N. Narender // J. Saudi Chem. Soc.– 2019.– V.23, №4.– Pp.452-460.

4. Agliullin M.R. Two-step sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates: highly efficient catalysts for the preparation of 3,5-dialkylpyridines / M.R. Agliullin, V.P. Talzi, N.A. Filippova, V.R. Bikbaeva, S.V. Bubenov, T.R. Prosochkina, N.G. Grigorieva, N. Narender, B.I. Kutepov // Appl. Petrochem. Res.– 2018.– V.8, №3.– Pp.141-151.

5. Travkina O.S. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, N. Narender, M.L. Pavlov and B.I. Kutepov // RSC Advances.– 2017.– №7.– Pp.32581-32590.

6. Grigor'eva N.G. Crystalline and amorphous aluminosilicates with different pore structure for the synthesis of pyridines / N.G. Grigor'eva, N.A. Filippova, M.R. Agliullin, B.I. Kutepov, N. Narender // J. Chem. Res.– 2017.– V.41, №5.– Pp.253-261.

На автореферат диссертации поступили положительные отзывы с замечаниями из следующих организаций:

1. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» подписан доктором технических наук, доцентом Тыщенко В.И. и кандидатом химических наук, доцентом Максимовым Н.М. (1) Стр. 9 Автор отмечает, ссылаясь на таблицу 1, что «Декатионированные образцы (0,70Н- Y_h ; 0,87Н- Y_h ; 0,95Н- Y_h) характеризуются меньшей удельной поверхностью (620-535 м²/г), чем исходный цеолит Na- Y_h (741 м²/г)». При этом в таблице представлены следующие значения площади поверхности: 685, 650, 635 м²/г? Где представлены истинные данные по образцам, которые описывает автор? (2) Стр. 9, 10. Что понимает автор под «сильными», «средними» и «слабыми» кислотными центрами? (3) В автореферате отсутствует даже упоминание (ссылка) о процедуре синтеза аморфных мезопористых алюмосиликатов. (4) Стр. 15. Не указано давление, при котором проводился синтез в реакторе);

2. ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», подписан доктором химических наук, профессором РАН Винником Д.А. (1) Задачи работы сформулированы слишком общо, а выводы

наоборот - слишком развёрнуто. Из-за этого возникает формальное несоответствие: три задачи - восемь выводов. 2) Не указан личный вклад соискателя);

3. ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», подписан доктором технических наук, профессором Ерофеевым В. И. (1) Какие из изученных цеолитных катализаторов обладают максимальным выходом пиридиновых соединений и стабильностью в исследуемых реакциях? 2) Почему модифицированные щелочными металлами цеолитные катализаторы обладают пониженной активностью и селективностью в образовании алкилпиридинов по сравнению с их Н-формами катализаторов?);

4. ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. Гопчиева РАН, подписан кандидатом химических наук, Матиевой З.М. (1) Синтез алкилпиридинов реакцией с аммиаком альдегидов C₃-C₄, ацетона и этанола с формальдегидом проводили в непрерывном режиме (условиях протока), в то же время реакцию ацетальдегида с аммиаком осуществляли в периодическом режиме (автоклаве). Чем обусловлена такая кардинальная разница в выборе типа реактора для последней реакции? 2) Чем обусловлен выбор столь разных по воздействию на кислотные свойства цеолитов модификаторов (Fe, Pb, K, Li, Cs)? 3) Не указано время реакции, к которому отнесены приведенные в таблицах и рис. 1 данные каталитических испытаний. В отсутствие данных по продолжительности работы катализаторов невозможно корректное сопоставление эффективности катализаторов. На лучшем образце 0,95Н-У_н (рис. 2), конверсия этанола через 8 ч снижается с 80 до 60%. Отмечено ли дальнейшее снижение этого показателя после 8 ч проведения реакции?);

5. ООО «Газпром нефтехим Салават», подписан доктором химических наук, профессором Павловым М.Л. (1) Стр. 9 значения удельных поверхностей в таблице 1, и в тексте после таблице отличаются. Где указаны верные значения? 2) Не указан личный вклад соискателя);

6. ООО «Тольяттикаучук», подписан кандидатом химических наук, Тагировым А.Р. (Без замечаний).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области органической химии.

Восмерилов Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор,

является авторитетным исследователем и признанным специалистом в области нефтехимии, катализа, газо- и нефтепереработки, автор более 700 научных работ из них 158 за последние 5 лет, в том числе 80 статьи в отечественных и зарубежных научных журналах, имеет 31 патент на изобретение и авторских свидетельств, что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы;

Пономарева Ольга Александровна, кандидат химических наук, доцент, является авторитетным исследователем, область научных интересов которой: катализ, кинетика химических реакций, цеолиты, оксиды, молекулярные сита, нефтехимический синтез, нефтепереработка и др., что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Филипповой Н.А.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области нефтехимии: получение и превращения карбо- и гетероциклических соединений, что подтверждает компетенцию ведущей организации в данной отрасли науки и способность определить научную и практическую ценность диссертационного исследования Филипповой Н.А.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый подход к синтезу практически важных пиридинов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM;

разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе различных пиридинов;

предложены нетрадиционные гетерогенно-каталитические способы синтеза пиридинов с селективностью до 96%, предполагающие замену микропористых цеолитных катализаторов на неописанные ранее гранулированные цеолиты с иерархической пористой структурой или аморфные мезопористые алюмосиликаты;

доказано, что иерархические микро-мезо-макропористые цеолиты или аморфные мезопористые алюмосиликаты ASM в реакциях циклоконденсации алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком более активны, селективны и стабильны, чем микропористые цеолиты;

показано, что активность и селективность иерархических цеолитных катализаторов и алюмосиликатов ASM в реакциях циклоконденсации возрастают с увеличением концентрации и силы кислотных центров;

выявлены наиболее перспективные каталитические системы (H-Y_h, ASM-10), позволяющие синтезировать с максимальными выходами 3-метилпиридин, 3,5-диметил- и

3,5-диэтилпиридины, 5-метил-2-этилпиридин, 2-этил-3,5-диметилпиридин, 2-пропил-3,5-диэтилпиридин и 2,4,6-триметилпиридин.

Теоретическая значимость обоснована тем, что:

доказано предположение о более высокой эффективности каталитических систем на основе цеолитов, в которых сформирована мезопористость, в синтезе таких объемных молекул, как пиридин и алкилпиридины;

впервые выявлены взаимосвязь текстуры, химсостава, природы и концентрации активных центров исследованных катализаторов на их каталитические свойства в синтезе различных пиридинов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны эффективные способы получения ряда базовых пиридинов с высокой селективностью: 3-метилпиридина – 56%, 3,5-диметилпиридина – до 97%, 3,5-диэтилпиридина – 60%, 2-метил-5-этилпиридина – 93%, триалкилпиридинов – 58% и 2,4,6-триметилпиридина – 67%.

определены условия получения 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 с максимальными выходами. Разработанные способы защищены патентами РФ №2555843, 2555844, 2599573, 2608734, 2644164, 2644166, 2688162, 2759567, 2767452;

представлены результаты, которые могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для разработки перспективных для практической реализации методов синтеза востребованных азотгетероциклов – пиридина и алкилпиридинов, производство которых в России полностью отсутствует.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с использованием современных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия);

теория построена на воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с известными работами по синтезу пиридинов на гетерогенных катализаторах;

идея базируется на анализе данных отечественных и иностранных исследователей;

установлено качественное совпадение авторских результатов по изучению физико-химических свойств цеолитных катализаторов и их каталитической активности с результатами, представленными в иностранных источниках по данной тематике;

использованы современные методы сбора и обработки научной литературы, патентов и современных средств информации.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе литературы, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, активном участии в оформлении публикаций и диссертационной работы.

Диссертация «Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является квалификационной научной работой. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.

На заседании 16 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи по разработке эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза практически важных пиридина и алкилпиридинов из промышленно и препаративно доступного сырья, имеющей существенное значение для нефтехимии и органической химии, присудить Филипповой Н.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.*

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 3 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

16 декабря 2022 г.



Мастобаев Борис Николаевич

Удалова Елена Александровна