

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.02 на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации Торозовой Александры Сергеевны, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «13» мая 2016 года, протокол № 14

О присуждении Торозовой Александре Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Каталитический синтез биологически активных веществ из эпоксида *цис*-вербенола с применением микро- и мезопористых материалов» в виде рукописи по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, химические науки, принята к защите «11» марта 2016 года, протокол № 6, диссертационным советом Д 212.204.02 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «12» августа 2013 года № 418/нк).

Соискатель Торозова Александра Сергеевна, «13» марта 1989 года рождения, в 2012 году окончила с отличием магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

В период с «01» октября 2012 года по «28» февраля 2016 года была аспирантом кафедры биотехнологии и химии, а в настоящее время работает в должности специалиста по учебно-методической работе Тверского государственного технического университета Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Сульман Эсфирь Михайловна, гражданка Российской Федерации, заведующий кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета Министерства образования и науки Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент Таран Оксана Павловна, гражданка Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, профессор Российской академии наук, Новосибирск;

кандидат химических наук, доцент Голубина Елена Владимировна, гражданка Российской Федерации, доцент кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» Министерства образования и науки Российской Федерации, Москва;

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Иваново, в своем *положительном* заключении, подписанном заведующим кафедрой физической и коллоидной химии, доктором химических наук, доцентом Шлыковым Сергеем Александровичем и профессором той же кафедры, доктором химических наук, профессором Лефёдовой Ольгой Валентиновной, утвержденном исполняющим обязанности ректора, доктором химических наук, профессором Бутманом Михаилом Федоровичем, указала, что автор диссертации Торозова Александра Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ (отзыв одобрен на заседании кафедры физической и коллоидной химии 18 апреля 2016 года, протокол № 9).

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, из которых по теме диссертации 14 общим объемом 60 страниц, в том числе 6 в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, и 6 в материалах международных научных конференций. Патентов, монографий и депонированных рукописей не имеет.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в постановке целей, формулировании задач, анализе литературы; выборе объектов и методов, планировании исследования; систематизации, обработке и интерпретации полученных результатов, проведении расчетов с их использованием; разработке научных положений и выводов, апробации результатов; подготовке публикаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. A. Torozova, P. Mäki-Arvela, A. Aho, N. Kumar, A. Smeds, R. Sjöholm, F. Salakhutdinov, K. Volcho, D. Yu. Murzin / Heterogeneous catalysis for transformation of biomass derived compounds beyond fuels: Synthesis of monoterpenoid dioxinols with analgesic activity // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. № 397. p. 48–55.
2. A. Torozova, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, A. Aho, A. Smeds, M. Peurla, R. Sjöholm, I. Heinmaa, K.P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, D.Yu. Murzin Isomerization of verbenol oxide to a diol with para-methane structure exhibiting anti-parkinson activity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015. № 116. p. 299–314.
3. Торозова А.С., Сульман Э.М., Мяки-Арвела П., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Мурзин Д. Ю. Исследование мезопористых структур МСМ-41и МСМ-48 в синтезе биологически активного вещества для лечения болезни Паркинсона // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. № 2. С. 31–37.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве профессора кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», доктора химических наук, профессора Левановой Светланы Васильевны в качестве замечаний отмечено, что в автореферате неполно раскрыта методика оценки парциальных селективностей, что затрудняет восприятие некоторых нетривиальных результатов работы. В отзыве доцента кафедры химии и физики полимеров и полимерных материалов имени

Б. А. Догадкина Института тонких химических технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет», кандидата химических наук, доцента Юловской Виктории Дмитриевны в качестве замечаний отмечено, что указанная в выводах возможность регенерации катализаторов в тексте автореферата не отражена; тезис об актуальности использования компонентов скипидара для синтеза биологически активных веществ не подкреплен оценкой влияния примесей, содержащихся в природном сырье, на изучаемые реакции. В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, доктора химических наук Кучерова Алексея Викторовича в качестве замечаний отмечено, что отсутствует информация о влиянии площади поверхности катализатора на кинетику изучаемых процессов; не раскрыт принцип подбора содержания на катализаторах металлов-модификаторов; в выводах не указана причина позитивного влияния церия на выход продукта; в таблицах и на рисунках встречаются неверные обозначения размерностей, а в тексте – стилистически неудачные выражения. В отзыве заведующего отделом электронной кристаллографии федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, доктора физико-математических наук Авилова Анатолия Сергеевича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате отсутствует обоснование выбора исследуемых катализаторов. В отзыве старшего научного сотрудника Института катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, кандидата химических наук, доцента Симаковой Ирины Леонидовны в качестве замечаний отмечено, что отсутствие в автореферате подробных характеристик использованных веществ несколько затрудняет понимание полученных результатов; представленный вид таблиц затрудняет сравнение результатов, полученных для разных катализаторов; по тексту автореферата встречаются пунктуационных и орфографических ошибки и стилистически неудачные выражения. В отзыве профессора кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет», доктора химических наук, профессора Кошеля Георгия Николаевича в качестве замечаний отмечено, что выражение «всестороннее исследование» в формулировке цели работы является излишне многообещающим; в контексте работы точность представления удельной поверхности выглядит избыточной; в автореферате недостаточно информации о влиянии конверсии на селективность изучаемых реакций. Отзыв заведующего кафедрой фундаментальной химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Юго-Западный государственный университет», доктора химических наук, профессора Миронович Людмилы Максимовны замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в вопросах органического синтеза со сложными схемами превращений, кинетики и катализа химических реакций, что подтверждено значительным количеством публикаций в области исследования катализаторов и практической реализации каталитических процессов производства органических соединений, и дает возможность оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

изучено влияние морфологии, текстуры, химического состава, кислотных свойств

поверхности широкого круга алюмосиликатных катализаторов на закономерности процессов химических превращений эпоксида *цис*-вербенола;
выявлены ключевые морфологические и физико-химические характеристики катализаторов, определяющие их активность, а также селективность реакций изомеризации эпоксида *цис*-вербенола и присоединения к нему бензальдегида;
сформулированы критерии подбора и пути модификации алюмосиликатных материалов, позволяющие управлять их ключевыми характеристиками, а также показателями процессов превращений эпоксида *цис*-вербенола в целевые биологически активные соединения;
установлены диапазоны условий – растворители, температура, концентрация катализаторов и субстрата, соотношение "субстрат : катализатор" – для эффективного проведения целевых превращений эпоксида *цис*-вербенола;
получены экспериментальные данные по материальным балансам и кинетике процессов изомеризации эпоксида *цис*-вербенола и присоединения к нему бензальдегида.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

впервые доказано, что увеличение брэнстедовской кислотности алюмосиликатных катализаторов приводит к росту активности и селективности изомеризации эпоксида *цис*-вербенола в целевой (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диол, а увеличение льюисовской кислотности способствует протеканию нецелевых превращений;
доказано, что стабильность катализаторов в процессе изомеризации эпоксида *цис*-вербенола определяется размером пор – переход от широкопористых к среднепористым структурам приводит к резкому ускорению дезактивации;
впервые обнаружено, что активность бета-цеолитных катализаторов в реакции взаимодействия эпоксида *цис*-вербенола с бензальдегидом определяется их силикатным модулем, при этом умеренное снижение общей кислотности приводит к увеличению выхода целевого 2-арил-4,4,7-триметил-4а,5,8,8а-тетрагидро-4Н-бензо-[d][1,3]диоксин-8-ола;
предложены механизмы превращений эпоксида цис-вербенола в исследованных процессах.

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

разработаны научные основы для создания процессов селективного синтеза на основе эпоксида *цис*-вербенола (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диола – продукта изомеризации, обладающего противопаркинсоническим действием и 2-арил-4,4,7-триметил-4а,5,8,8а-тетрагидро-4Н-бензо-[d][1,3]диоксин-8-ола – продукта присоединения бензальдегида, обладающего обезболивающим действием;
предложены методы управления брэнстедовской и льюисовской кислотностью мезопористых структурированных катализаторов модификацией церием и железом;
показана возможность регенерации дезактивированных бета-цеолитных катализаторов превращений эпоксида *цис*-вербенола.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с анализом погрешностей и проверкой воспроизводимости определяемых величин;
– достоверность полученных результатов подтверждена их согласованностью при использовании комплекса современных и классических методов исследований;
– выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о закономерностях и механизмах превращений терпеноидов в присутствии кислотных катализаторов.

Результаты диссертационной работы Торозовой А.С. могут быть рекомендованы к

изучению и использованию в научных и образовательных учреждениях, а также на производственных предприятиях, ведущих научные разработки в области каталитических процессов органического синтеза.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ в части формулы: «изучение скоростей и механизмов химических превращений, а также изучение и разработка катализаторов и каталитических процессов», «объектами исследования являются все химические и биологические системы, к которым применимы методы кинетики и катализа»; в части области исследования по пункту 2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования», по пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», по пункту 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержатся научно обоснованные решения по исследованию и модификации физико-химических и каталитических свойств микропористых и мезопористых алюмосиликатных материалов, а также по разработке селективных методов синтеза биологически активных соединений на основе эпоксида *cis*-вербенола. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «13» мая 2016 года, протокол № 14, диссертационный совет принял решение присудить Торозовой Александре Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 4 доктора наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 15, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета



В. Ф. Швец

Д. В. Староверов