

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № 12/22
решение диссертационного совета
от 17 июня 2022 года, протокол № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Шангарееву Дмитрию Рафиковичу, представившему диссертационную работу на тему «Циклоалкены $C_8 - C_{10}$ и синтез ряда их кислородсодержащих производных» по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Принята к защите «11» мая 2022 г., протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 534А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Шангареев Дмитрий Рафикович, «05» декабря 1995 года рождения, в 2018 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» диплом серия 107624 номер 1147014.

В настоящее время осваивает программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре "Общая и физическая химия" федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ярославский государственный технический университет".

Научный руководитель: профессор, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» Антонова Татьяна Николаевна.

Официальные оппоненты:
профессор, доктор химических наук, профессор кафедры «фундаментальная и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет» Клюев Михаил Васильевич
профессор, доктор химических наук, директор по научной работе АО «Химтэк Инжиниринг» - Санкт-Петербург Потехин Вячеслав Вячеславович
дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» дал **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 1 публикации в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 18 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70% и состоит в формулировании задач, анализе литературы; выборе методов и планировании исследования; проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов; подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 6 докладов на международных конференциях, 1 доклада во всероссийской конференции. Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. M.V. Bermeshev, T.N. Antonova, D.R. Shangareev, A.S. Danilova, N.A. Pozharskaya. Selective catalytic hydrogenation of alicyclic dienes with hydrogen in a liquid phase // *Neftekhimiya* – 2018. – V.58. – N.6. – P. 869-875.
2. D.R. Shangareev, T.N. Antonova, I.G. Abramov, T.S. Sivova, A.S. Danilova. Catalytic liquid-phase oxidation of cyclooctene to 1,2-epoxycyclooctane using molecular oxygen // *Kinetics and Catalysis* – 2021. – V.62. – N.1. – P. 98-102.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, *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, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок ООО «РН-ЦИР» **Полянского Кирилла Борисовича**.

Автор отмечает, что диссертация Шангареева Дмитрия Рафиковича является частью многолетних исследований оригинального направления использования алициклических диенов для получения соответствующих диенов, которые проводятся на кафедре общей и физической химии ЯГТУ под руководством проф. Антоновой Татьяны Николаевны. Работа посвящена исследованию и разработке научных основ технологии получения винилнорборнана и циклооктена путём гидрирования 5-винил2-норборнена и цис-,цис-1,5-циклооктадиена в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора с последующим их использованием в синтезе метилнорборнилкетона и 1,2-эпоксидциклооктана. В работе соискатель изучил условия и кинетику жидкофазного каталитического гидрирования 5-винил2-норборнена и цис-,цис-1,5-циклооктадиена и сопоставил реакционную способность двойных связей в структурах винилнорборнена, дициклопентадиена, циклооктадиена и обосновал возможность их селективного гидрирования до соответствующих циклоалкенов. Далее были изучены кинетические и количественные закономерности жидкофазного окисления циклооктена в 1,2-эпоксидциклооктан, определил условия селективного образования целевого продукта. В результате были получены соединения, интересные для дальнейших испытаний на биологическую активность, а также для использования в полимерной химии и синтезе кислородсодержащих производных различной функциональности. Автор сообщает, что работа выполнена с применением современных физико-химических методов анализа.

Отзыв содержит **4 замечания**:

- 1) На рисунке 2 не указаны растворители, в которых проводилось гидрирование, и

температуры процесса. Это не критично, но несколько неудобно: приходится обращаться к таблице 1.

2) На с.8 автореферата обсуждается соотношение скоростей гидрирования двойных связей 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена. Однако, гидрирование винилнорборнена проводилось в псевдокумолу при 323 К ($0,0411/0,0092 = 4,5$), а гидрирование циклооктадиена – в толуоле при 343 К ($0,0350/0,0031 = 11,2$). Пожалуй, было бы корректнее и интереснее сопоставить результаты, полученные в одинаковых условиях для этих диенов, например, при гидрировании в толуоле при 333 К.

3) Согласно данным таблицы 3, при окислении 2-винилнорборнена надмалеиновой кислотой конверсия составила 40,6%. Проводилась ли оптимизация условий окисления (температура, дозированный ввод кислоты) с целью обеспечения более высокой конверсии? Возможно, информация об этом приведена в полном тексте диссертационной работы?

4) На хроматограмме продуктов окисления винилнорборнена надмалеиновой кислотой (рисунок 7) не видна базовая линия, что делает хроматограмму менее наглядной.

2. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачёва **Перкеля Александра Львовича**.

Автор отмечает, что синтез циклических структур на основе 1,3-бутадиена и изучение возможности их превращения в ценные кислородсодержащие соединения относятся к важным направлениям технологии органических веществ. Поэтому диссертационная работа Шангареева Д.Р. важна и актуальна. Соискателем выполнен значительный объём исследований на высоком научно-методическом и экспериментальном уровне. Изучены процессы каталитического гидрирования циклических диенов и превращения циклоолефинов в соответствующие эпоксиды. Всё это имеет научную новизну и практическую значимость. Выводы работы достаточно обоснованы и аргументированы.

Отзыв содержит **3 замечания**:

1) Недостаточно ясно, какие промежуточные продукты могут быть при гидрировании циклооктадиена в циклооктен (рис. 6, хроматографические пики 2 и 3).

2) По табл. 3 имеется несколько замечаний. Непонятно о каком кетоне и о какой кислоте идёт речь. При окислении циклических систем деструкция С-С-связей протекает как многостадийный процесс с образованием многочисленных промежуточных соединений (см.: Perkel A.L., Voronina S.G. Mechanisms of the formation of carboxylic acids and their anhydrides during the liquid-phase oxidation of cyclohexane // Russian Chemical Bulletin. –2019. – Т. 68. – №. 8. – С. 1478-1498.). Обозначение N-ГФИ в автореферате не расшифровано. Если нет прямого эпоксилирования циклооктена молекулярным кислородом, то из схемы 2 следует, что выход циклооктаноксида на превращённый циклооктен не может превышать 50%. Указание выходов продуктов с точностью 0,01% слишком оптимистично.

3) Используемый диссертантом термин «надкислота» является устаревшим. Следует использовать термин «пероксикислота».

3. Отзыв кандидата химических наук, заведующий лабораторией синтеза мономеров с функциональными группами и продуктов малотоннажной химии ОАО НИИ «Ярсинтез» **Суровцева Михаила Анатольевича**.

В связи с увеличением объёмов производства этилена циклопентадиен становится доступным сырьём, и задача разработки эффективных методов его использования приобретает особую актуальность. Предложенное в работе Шангареева Д.Р. направление использования циклических диенов для получения соответствующих циклоалкенов с последующим синтезом на их основе кислородсодержащих продуктов является оригинальным и имеет научную новизну и практическую значимость. В результате

выполнения работы определены закономерности селективного гидрирования 5-винил2-норборнена и 1,5-циклооктадиена в соответствующие циклоалкены, а также дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей указанных диенов в сопоставлении с дициклопентадиеном. Изучены кинетические и количественные показатели процесса жидкофазного окисления циклооктена, обеспечивающие селективное образование 1,2-эпоксициклооктана. Установлено, что при окислении 2-винилнорборнена мононадмалеиновой кислотой в присутствии катализатора образуется метилнорборнилкетон, структура которого установлена с помощью современных физико-химических методов анализа (ВЭЖХ, масс-спектрометрия). Результаты исследований не вызывают сомнений в их достоверности.

Отзыв содержит **2 замечания**:

- 1) В таблице 2 автореферата показан состав продуктов гидрирования винилнорборнена в зависимости от степени его превращения. Как необходимо понимать степень превращения 140%?
- 2) Процесс эпексидирования 2-винилнорборнана пероксидом водорода протекает в двухфазной системе. Как Вами учитывался фактор диффузионных ограничений, связанный с этим?

4. Отзыв кандидата химических наук, заведующего отделом полимеров и композиционных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем химической физики РАН» **Малкова Георгия Васильевича**.

Автор отмечает, что циклоалкены могут быть использованы в полимерной химии, в качестве полупродуктов для получения кислородсодержащих соединений различной структуры, которые могут быть использованы в производстве композитных материалов, плёночных покрытий и других полезных материалов. Поэтому работа Шангареева Д.Р., посвящённая разработке эффективных направлений превращения циклических диенов в ценные продукты, очевидно актуальна. Соискателем успешно решена задача селективного гидрирования 5-винил2-норборнена и 1,5-циклооктадиена в соответствующие циклоалкены в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора и растворителя с дифференцирующими свойствами. Научную новизну представляют экспериментальные результаты по оценке реакционной способности двойных связей указанных диенов, а также квантово-химическая обработка диенов в сопоставлении с данными по диклопентадиену. Исследован метод синтеза 1,2-эпоксициклооктана прямым селективным окислением молекулярным кислородом цис-циклооктена с использованием молибденового катализатора. Приведено сравнение с инициированным окислением. Впервые надкислотным методом окисления 2-винилнорборнана синтезирован метилнорборнилкетон в качестве целевого продукта. Диссертационная работа выполнена на высоком уровне с применением современных инструментальных методов анализа. Степень достоверности основных научных положений и выводов не вызывает сомнений.

Отзыв содержит **5 замечаний**:

- 1) К сожалению, в автореферате не приводятся доказательства к выдвинутым гипотезам, обуславливающим последовательное насыщение двойных связей в молекулах и причины их неравноценности.
- 2) Чем обусловлен выбор растворителя при проведении реакции гидрирования (стр. 8, табл. 1)?
- 3) Проводилась ли оценка гранулометрического состава или удельной поверхности катализатора на скорость гидрирования? Известен ли размер частиц или удельная поверхность используемого катализатора?
- 4) В автореферате указано, что предложена технологическая схема процесса гидрирования, однако в автореферате она не приводится.
- 5) К сожалению, в автореферате расшифрованы не все используемые сокращения (стр. 12,

табл. 3).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области технологии органических веществ, исследования физико-химических закономерностей органических реакций, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации процессов на основе нефтегазохимического сырья, и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена молибденсодержащая каталитическая система и **впервые установлена** её регулирующая функция в процессе жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксидциклооктан;

впервые подтверждена на основании физико-химических методов исследования структура метилнорборнилкетона (этанон-1-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил) в качестве конечного продукта каталитического окисления винильной группы 2-винилнорборнана в присутствии кислот;

впервые дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах винилнорборнена (5-винил-бицикло[2.2.1]гептена-2), его аналога – дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8), а также *цис, цис*-1,5-циклооктадиена в процессе их каталитического гидрирования в жидкой фазе, основанная на анализе экспериментальных данных и квантово-химических расчетов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложена схема радикально-цепного механизма образования 1,2-эпоксидциклооктана в каталитическом процессе окисления циклооктена, объясняющая причины увеличения выхода целевого продукта.

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

разработаны удобные для практического применения методы селективного получения 2-винилнорборнана и циклооктена;

создана математическая модель полупериодического реактора гидрирования диенов на основании анализа массообменных процессов в трехфазной системе «газ – жидкость – твердый катализатор» с учетом установленных кинетических параметров реакции;

предложен новый метод синтеза метилнорборнилкетона окислением 2-винилнорборнана, являющегося прекурсором в последующем синтезе 2-(1-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гептана, обладающего противовирусным действием.

Полученные научные результаты могут быть использованы для расширения представлений органической химии в области реакционной способности алициклических соединений в реакциях гидрирования и окисления, а также созданию научно-обоснованных подходов к ресурсосберегающей технологии получения циклоалкенов C₈ – C₁₀ на основе каталитического гидрирования соответствующих циклодиенов в жидкой фазе с последующим их использованием в синтезе кислородсодержащих производных.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о

механизмах каталитического жидкофазного гидрирования циклических диенов и каталитического окисления соответствующих циклоалкенов.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10 «Технология органических веществ» в части направления исследований: п. 1 «Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников», п. 2 «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности», п. 4 «Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «17» июня 2022 года, протокол № 4, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Шангарееву Дмитрию Рафиковичу.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 1 человек.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 16,
«против» – нет,
«воздержались» – нет.

Д.т.н. Гартман Т.Н. участвовал в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. М.С. Воронов

«17» июня 2022 г.

