

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
ФГБОУ ВО «ЯГТУ»

Д.В. Наумов

« 30 » марта 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**расширенного заседания кафедры «Общая и физическая химия»
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Ярославский государственный
технический университет»**

Диссертационная работа аспиранта Шангареева Дмитрия Рафиковича «Циклоалкены C₈-C₁₀ и синтез ряда их кислородсодержащих производных» на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10 – Технология органических веществ выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

В 2018 году Шангареев Д.Р. окончил химико-технологический факультет федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по специальности «Химия».

В период подготовки диссертации Шангареев Дмитрий Рафикович обучался в очной аспирантуре на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология» и направленности «Технология органических веществ».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов Шангарееву Д.Р. выдано в 2022 году федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Тема диссертационного исследования утверждена приказом ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет», №1813/3 от 30.12.2021.

Научный руководитель: Антонова Татьяна Николаевна профессор кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет», доктор химических наук, профессор, назначена приказом ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» №1124/3 от 24.09.2018

Диссертационная работа была заслушана на заседании кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет». По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Присутствующие отметили новизну, оригинальность и системность проведенного исследования, а также большой объем выполненной работы и ее практическую значимость.

Диссертационная работа Шангареева Д.Р. посвящена исследованию и разработке научных основ технологии получения винилнорборнана и циклооктена методом каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена и *цис, цис*-1,5-циклооктадиена водородом в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора (1%Pd/C) с последующим использованием их в синтезе метилнорборнилкетона и 1,2-эпоксидциклооктана.

Актуальность темы исследования. К настоящему времени в рамках комплексной программы рационального использования нефтяных ресурсов разработан и реализован в промышленности процесс выделения и очистки одного из побочных продуктов производства этилена – циклопентадиена (ЦПД). При современных масштабах производства этилена потенциальные ресурсы ЦПД весьма значительны. Потому на его основе получают 5-винил-2-норборнен (ВНБ) – путем циклосодимеризации ЦПД с бутадиеном-1,3, а на основе последнего в результате реакции циклодимеризации – 1,5-циклооктадиен (ЦОД), а также дициклопентадиен (ДЦПД) – товарную форму циклопентадиена. Технология производства указанных диенов разработана и реализована на ряде производств, как в России, так и за рубежом.

В результате алициклические диены $C_8 - C_{10}$ становятся доступным сырьем, и разработка эффективных направлений их превращения в ценные потребительские продукты является актуальной задачей.

Научная новизна. Показано, что в условиях гетерогенного катализа с использованием тонкодисперсного 1% Pd/C, суспендированного в жидкой фазе, двойные связи молекул ВНБ и ЦОД насыщаются водородом последовательно, с неравноценной скоростью, что обеспечивает возможность селективного получения винилнорборнана и циклооктена в этом процессе.

Впервые на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах винилнорборнана (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 водородом в жидкой фазе.

Впервые предложена молибденсодержащая каталитическая система и установлена её регулирующая функция в процессе жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, позволяющая повысить селективность образования целевого продукта до 85-86мол.% по сравнению с известным инициированным его окислением. Предложена возможная схема радикально-цепного механизма образования эпоксида в каталитическом процессе окисления циклооктена, указывающая на причины увеличения выхода целевого продукта.

Впервые при окислении винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в присутствии ряда катализаторов получен кетон – метилнорборнилкетон (ethanon-1-bicyclo[2.2.1]hept-2yl) – в качестве целевого продукта реакции, структура которого подтверждена физико-химическими методами исследования, в частности, методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, а также методами ЯМР Н¹, ЯМР С¹³-спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены, научно обоснованы и детально проработаны удобные для практического применения методы селективного получения 2-винилнорборнана и циклооктена. На основании анализа массообменных процессов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор с учетом установленных кинетических параметров реакции гидрирования диенов реализовано моделирование реакционного узла, представляющего собой проточный реактор периодического действия, снабженный эффективным перемешивающим устройством.

Несомненный практический интерес представляет синтезированный на основе 2-винилнорборнана метилнорборнилкетон. Получаемый на его основе амин согласно литературным данным является эффективным противовирусным средством.

Полученные научные результаты могут быть использованы для расширения представлений теоретической органической химии в области реакционной способности алициклических соединений в ряде реакций и

процессов, а также развития научно-обоснованных подходов к подбору эффективных каталитических систем как в реакции гидрирования субстратов водородом в жидкой фазе, так и в реакции жидкофазного окисления.

Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно.

Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует заявленной специальности 2.6.10 – «Технология органических веществ».

Основные положения диссертации получили свое отражение в 3 научных статьях, где 2 из них – в журналах из Перечня индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science и 1 статья – из Перечня рецензируемых ВАК.

Шангареев Дмитрий Рафикович неоднократно представлял результаты диссертационной работы на международных и российских конференциях.

Публикации по теме диссертации:

- в научных журналах и изданиях из Перечня индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science и из Перечня рецензируемых ВАК

1. Шангареев, Д.Р. Селективное каталитическое гидрирование алициклических диенов водородом в жидкой фазе / М.В. Бермешев, Т.Н. Антонова, Д.Р. Шангареев, А.С. Данилова, Н.А. Пожарская // Нефтехимия – 2018. - Т.58. – № 5. – С. 580-587.
2. Shangareev, D.R. Selective catalytic hydrogenation of alicyclic dienes with hydrogen in a liquid phase / M.V. Bermeshev, T.N. Antonova, D.R. Shangareev, A.S. Danilova, N.A. Pozharskaya // Neftekhimiya – 2018. – Т.58. – № 6. – Р. 869-875.
3. Шангареев, Д.Р. Исследование кинетических закономерностей реакции гидрирования 5-винил-2-норборнена в присутствии тонкодисперсного катализатора / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов // Научно-технический вестник Поволжья – 2018. – №6. – С.24 – 29.
4. Шангареев, Д.Р. Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов, Т.С. Сивова, А.С. Данилова // Кинетика и катализ – 2021. – Т.62. – №1. – С.38-43.
5. Shangareev. D.R. Catalytic liquid-phase oxidation of cyclooctene to 1,2-epoxycyclooctane using molecular oxygen / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, I.G. Abramov, T.S. Sivova, A.S. Danilova // Kinetics and Catalysis – 2021. – V.62. – №1. – Р. 98-102.

- в материалах международных и всероссийских конференций

6. Obtaining cycloalkenes based on selective hydrogenation of relevant cyclodienes / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, T.S. Sivova, I.G. Abramov // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry: Abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 2019. – P. 401.
7. Catalytic system for the oxidation of cyclooctene to epoxide by molecular oxygen Chemical /Sivova T.S., Antonova T.N., KopushkinaG.Yu., Shangareyev D.R. // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level»:Abstracts. –Novosibirsk, 2018. – P.278.
8. The mechanism of formation of epoxy cyclooctane in the process of catalytic liquid-phase oxidation of cycloocten by molecular oxygen / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, T.S. Sivova, I.G. Abramov // XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”: Abstracts. – Sochi, Russia, 2019. – P. 258.
9. Особенности каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов // VII Международная научно-практическая конференция «Инновационные наукоемкие технологии»: Тез.докл. – Тула, 2020. – С.49-53.
10. Сопоставительное гидрирование алициклических диенов различной структуры водородом в жидкой фазе / Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова // Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: Сб. материалов. – Ярославль, 2019. – С.41-43.
11. Соединения молибдена как селективные катализаторы процесса аэробного окисления циклооктена в 1,2-эпоксициклооктан / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Тез.докл. – Казань, 2021. С.774-775.
12. Гидрирование 1,5-циклооктадиена на суспендированном палладиевом катализаторе / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова // Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: Сб. материалов.– Ярославль, 2020. – С.59-61.

Тематика работы Шангареева Дмитрия Рафиковича соответствует специальности 2.6.10 – «Технология органических веществ», части п.2, п.4, п.5 паспорта специальности.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Шангареева Д.Р. является завершенной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных методов исследования.

Диссертация на тему «Циклоалкены C_8-C_{10} и синтез ряда их кислородсодержащих производных» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – «Технология органических веществ».

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

На заседании присутствовал 21 человек. Результаты голосования: «за» - 21 человек, «против» - 0 человек, «воздержались» - 0 человек, протокол №5 от 25 марта 2022 года.

Зав. кафедрой общей и
физической химии д.х.н., профессор

И.Г. Абрамов

Секретарь к.х.н., доцент

Н.В. Лебедева