

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Зотова Юрия Львовича на диссертацию Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – технология органических веществ

пара-трет-Бутилфенол (*n*-ТБФ) является ценным полупродуктом основного органического синтеза, который достаточно широко применяется в производстве антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и, в последнее время, фармацевтических препаратов. Промышленный способ получения *n*-ТБФ заключается в алкилировании фенола изобутиленом и имеет существенный недостаток, который заключается в том, что наряду с *n*-ТБФ образуются *орто*- и *мета*-изомеры *трет*-бутилфенола. Данные изомеры имеют близкие с *n*-ТБФ температуры кипения, что существенно затрудняет выделение *n*-ТБФ из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты. В связи с этим диссертационное исследование Яркиной Е.М., посвящённое разработке нового высокоселективного метода получения *n*-ТБФ на основе окисления *пара-трет*-бутилкумола (*n*-ТБК) до третичного гидропероксида (ГП), является **важным и актуальным**.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, раздела с результатами экспериментальных исследований и их обсуждением, заключения и списка цитируемой литературы. Материалы изложены на 116 страницах, включает 47 рисунков и 28 таблиц. Библиографический указатель включает 150 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования. Также представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту. Приведены сведения, которые подтверждают достоверность полученных результатов и личный вклад автора, указано число публикаций и описана структура диссертации.

В литературном обзоре приведен достаточно полный материал, посвященный областям применения и способам получения *n*-ТБФ. Подробно рассмотрены особенности процесса жидкофазного окисления ароматических углеводородов до ГП в присутствии фталимидных катализаторов. Проведенный анализ литературы позволил автору определить вектор своих исследований.

В экспериментальной части описаны использованные в работе химические соединения. Затем подробно рассмотрены методики проведения и аппаратного оформления процесса алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом и изобутиленом, жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида на установках различного типа и кислотного разложения последнего до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона. Также в данном разделе описаны методики синтеза *N*-гидроксифталимида, очистки ГП от примеси катализатора и методика проведения квантово-химических расчетов. Далее приведены методики анализов. В работе использовались газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, ЯМР ¹H-спектроскопия, ЯМР ¹³C-спектроскопия, тонкослойная хроматография, йодометрическое титрование. Содержание данного раздела позволяет считать, что полученные автором данными являются **достоверными**.

Основные результаты и их обсуждение представлены в третьем разделе диссертации. Его первая часть посвящена синтезу *пара-трет*-бутилкумола. Были исследованы закономерности алкилирования кумола изобутиленом в присутствии таких катализаторов, как 54 Amberlyst 36 Dry и КУ-2-8, хлористый алюминий, и *трет*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Автором установлено, что в процессе алкилирования кумола изобутиленом с наряду с *n*-ТБК образуется значительное количество *m*-ТБК. В тоже время, сернокислотным алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом удалось синтезировать индивидуальный *n*-изомер *трет*-бутилкумола с выходом около 90 % на загруженный *трет*-бутиловый спирт. Это создает реальную возможность получения *n*-ТБФ с высокой степенью чистоты гидропероксидым методом, основанным на аэробном жидкофазном окислении *n*-ТБК. Структура полученного *n*-ТБК была подтверждена с использованием ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии.

Далее представлены результаты исследований процесса аэробного жидкофазного окисления синтезированного *n*-ТБК до гидропероксида в присутствии инициаторов и фталимидных катализаторов. Установлено, что жидкофазное аэробное окисление *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) сопровождается образованием третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола с селективностью 95 - 98 % при конверсии углеводорода 35 - 50 %. С целью прогнозирования каталитической активности фталимидных соединений в процессе окисления были проведены квантово-химические расчет разницы энергии однократно занятой молекулярной орбитали радикалов субстрата (*n*-ТБК) и катализатора – $\Delta E_{\text{озмо}}$. Найдено, что наибольшей каталитической активностью будут обладать

производные *N*-гидроксифталимида, содержащие в бензольном кольце электронодонорные заместители, наименьшей – электроноакцепторные заместители. Следует отметить, что синтезированный гидропероксид *n*-ТБК был выделен из продуктов окисления. Его структура подтверждена методами ИК-, ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектроскопии.

Следующий раздел работы посвящен исследованию кинетических закономерностей и составлению математической модели процесса жидкофазного аэробного окисления *n*-ТБК в присутствии *N*-ГФИ. На основе изучения закономерностей образования гидропероксида и нецелевых продуктов реакции получена математическая модель процесса, адекватно описывающая изменение основных компонентов реакции во времени. Сделан вывод о том, что аэробное жидкофазное окисление *n*-ТБК катализируется и инициируется *N*-гидроксифталимидом. Каталитический эффект проявляется в том, что *N*-оксифталимидные радикалы «перехватывают» цепь окисления у пероксильного радикала, уменьшая тем самым скорость квадратичного обрыва цепи и увеличивая длину цепи. Иницирующая роль *N*-ГФИ в процессе окисления *n*-ТБК заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется *N*-оксифталимидные радикалы, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления.

Также в данной главе диссертации содержатся результаты изучения закономерностей сернокислотного разложения гидропероксида *n*-ТБК до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона. Процесс проводили как в среде углеводорода (*n*-ТБК), так и в среде ацетона. Установлено, что кислотное разложение гидропероксида *n*-ТБК в среде ацетона обеспечивает выход *пара-трет*-бутилфенола около 93 % при полной конверсии гидропероксида. Составлен материальный баланс процесса. Структура полученного *n*-ТБФ была подтверждена ЯМР ¹H-спектроскопии. Для объяснения механизма реакции была составлена кинетическая модель процесса кислотного разложения ГП, включающая в себя стадии образования комплексов ГП с алкилфенолом и ацетоном и димера ГП.

В заключении приведены достаточно полные и обоснованные выводы по проведенным исследованиям, а также представлены перспективы их дальнейшего развития. Имеется список сокращений. Однако его следовало бы поместить в начале диссертации. Список литературы оформлен в соответствии с требованиями и содержит в себе актуальные российские и зарубежные источники.

Таким образом, диссертационная работа Яркиной Е.М. представляет высококвалифицированное систематическое исследование, в котором на

высоком методическом уровне получены необходимые научные основы для создания новой перспективной технологии получения *пара-трет*-бутилфенола с высокой степенью чистоты. Установленные диссертантом закономерности процессов алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом и изобутиленом в присутствии различных катализаторов, аэробного жидкофазного окисления *пара-трет*-бутилкумола с использованием фталимидных катализаторов и кислотного разложения гидропероксида до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона имеют **научную новизну** и несомненную **практическую значимость**.

Основные результаты работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в 4 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и тезисах семи докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение РФ.

Автореферат и опубликованные работы автора полностью отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. В работе следовало указать, что можно сделать с серной кислотой, которая используется в больших количествах на стадии алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом.

2. Автором не указан состав побочных продуктов, которые образуются на стадии алкилирования кумола соответствующим спиртом.

3. В процессе окисления автору удалось получить оксидат с высоким содержанием ГП (более 40 %). Опасно ли это? Какова устойчивость гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола?

4. В работе не указано то, с какой точностью были определены основные параметры исследуемых процессов.

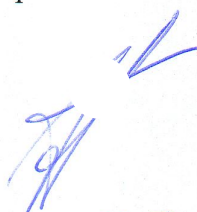
5. Анализ кинетических закономерностей окисления *пара-трет*-бутилфенола проводился в присутствии *N*-гидроксифталимида по изменению концентрации побочных продуктов. Однако в работе отсутствуют данные об их составе.

Указанные выше замечания не являются принципиальными и в определенной части носят рекомендательный или дискуссионный характер.

Считаю, что диссертационная работа Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном» является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения 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, и соответствует паспорту специальности 2.6.10 – технология органических веществ, а ее автор Яркина Елизавета Михайловна достойна присуждения степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – технология органических веществ.

Официальный оппонент, доктор химических наук,
(докторская диссертация по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ), профессор, профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»


Зотов Юрий Львович

400005, г. Волгоград, пр-т им. Ленина, 28, Волгоградский государственный технический университет

Телефон +7(8442) 24-81-21

e-mail: ylzotov@mail.ru

