

Отзыв официального оппонента  
на диссертационную работу Шангареева Дмитрия Рафиковича  
«Циклоалкены C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> и синтез ряда их кислородсодержащих производных»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 2.6.10 – технология органических веществ

Россия располагает значительными запасами нефти. Однако использование этого богатства далеко не рационально. Поэтому комплексная переработка нефти остается важнейшей задачей российских химиков и технологов. Относительно недавно к доступным продуктам нефтехимии добавились алициклические диены C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. В результате возникли вопросы их селективного гидрирования до циклоалкенов с вовлечением последних в процессы окисления с образованием разнообразных кислородсодержащих соединений, которые в свою очередь обладают широким спектром применения. Поэтому диссертационная работа Шангареева Д.Р., в которой предложены условия для селективного гидрирования циклодиенов до циклоалкенов и способы синтеза из последних ряда кислородсодержащих соединений, представляется **актуальной и полезной**.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, двух глав, в которых приводятся и обсуждаются полученные результаты, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 123 работ отечественных и зарубежных авторов и двух приложений. Работа изложена на 145 страницах печатного текста, обильно проиллюстрированных рисунками и таблицами.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, сформулирована цель исследования и вытекающие из нее решаемые задачи. Также приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту. Здесь же приведены

сведения, подтверждающие достоверность полученных результатов. Имеются сведения о личном вкладе автора, об апробации и публикациях по теме диссертации, а также о структуре и объеме диссертации, приведено краткое содержание ее глав.

В обзоре литературы сначала проанализированы сведения о закономерностях гидрирования алициклических диенов. Рассмотрены катализаторы и механизмы селективного гидрирования циклодиенов до циклоалкенов. Далее автор перешел к анализу работ по окислению олефинов, в том числе известных методов получения эпоксидов. При этом рассмотрены используемые окислители и механизмы их действия. Анализируя эту часть диссертации, можно констатировать, что автор имеет представление о достижениях науки в интересующей его области. Однако хотелось бы видеть выводы из обзора литературы, подтверждающие актуальность предпринятого исследования.

В экспериментальной части сначала описаны использованные в работе химические соединения, затем приведена аппаратура и общая методика каталитического жидкофазного гидрирования ненасыщенных соединений молекулярным водородом, а также аппаратура и методика получения эпоксида циклооктена прямым окислением молекулярным кислородом. Отдельно приведена аппаратура и методика получения метилнорборнил кетона окислением 2-винилнорборнана пероксидом водорода и надкислотами. Далее приведены методики анализов реакционных смесей газо-жидкостной хроматографией, а также ЯМР- и ИК- спектроскопией. Знакомство с этим разделом диссертации позволяет считать полученные автором данные вполне **достоверными**. Однако в работе отсутствуют сведения о погрешностях проведенных анализов.

Полученные результаты и их обсуждение сведены в главы 3 и 4. Сначала в главе 3 рассмотрены особенности селективного гидрирования изученных циклодиенов в циклоалкены. При этом описана кинетика реакции восстановления. Показано, что двойные связи в циклодиенах

восстанавливаются последовательно, что подтверждено с помощью квантово-химических расчетов. Однако результаты самих проведенных автором квантово-химических расчетов вызывают у оппонента сомнения (см. вопросы и замечания). Обсуждается влияние температуры и растворителя на протекание реакции. Найдены значения эффективной энергии активации реакции, которые, как оказалось, не зависят от природы изученных циклодиенов. Определен состав продуктов гидрирования в зависимости от степени превращения циклодиенов. Предположено, что процесс гидрирования сопровождается изомеризацией исходного циклодиена, однако убедительных доказательств этого не приведено. Представлены результаты балансовых опытов по гидрированию циклодиенов (табл.6). В отдельном разделе (3.5) приведены и обсуждаются результаты ИК-спектрального исследования исходных циклодиенов и продуктов их гидрирования. Завершает главу описание предложенной автором технологической схемы процесса жидкофазного селективного гидрирования циклодиенов.

Четвертая глава содержит сведения о жидкофазном окислении циклооктена и 2-винилнорборнена. Рассмотрено каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан (кинетические закономерности процесса, влияние природы катализатора и инициатора). Высказаны предположения о вероятном механизме этого процесса. Представлены результаты балансового опыта окисления цис-циклооктена молекулярным кислородом (табл.11).

Далее автор перешел к обсуждению результатов по окислению 2-винилнорборнана по двойной связи винильной группы с использованием ряда окислителей (пероксид водорода, надкислоты). В частности, рассмотрено влияние мольного соотношения циклоолефин/надкислота, природы растворителя и природы надкислоты на выход продуктов окисления. Установлению строения получаемого продукта посвящен раздел 4.2.4, в котором приведены результаты его исследования методами масс-спектрологии и ЯМР на ядрах  $H^1$  и  $C^{13}$ . На основании совокупности

полученных данных вполне убедительно показано, что в изученных условиях винильная группа 2-винилнорборнана окисляется надкислотами до метилнорборнилкетона.

На стр.116-117 в разделе заключение приведены вполне обоснованные основные выводы по проведенной работе, а так же обсуждаются перспективы её дальнейшего развития. На стр.118 приведен список сокращений и условных обозначений, который для удобства чтения следовало бы поместить в начале диссертации. Цитированная литература (стр.119-132) в целом оформлена однообразно.

В приложении 1 приведены результаты квантово-химических расчетов ряда циклодиенов и продуктов их гидрирования. В приложении 2 описано моделирование реактора для жидкофазного гидрирования циклодиенов в присутствии суспендированного катализатора.

Среди результатов, имеющих несомненную **научную новизну и практическую значимость**, можно отметить разработанную автором методику получения метилнорборнилкетона, который в свою очередь может быть использован для получения лекарственных препаратов. Это может служить **инновационной составляющей диссертационного исследования**. Заслуживает внимания проведенное автором моделирование реакционного узла на основе проточного реактора для проведения процессов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор, а также найденные условия для селективного гидрирования циклодиенов до циклоалкенов.

### **Замечания и вопросы по диссертации**

1. Результаты квантово-химических расчетов (приложение 1) приведены без учета влияния растворителя. Вызывает сомнение найденная автором огромная разница в зарядах (более чем в 5 раз) между зарядами на двойных связях в симметричной молекуле 1,5-циклооктадиена, которая имеет нулевой дипольный момент.
2. Как доказано, что электроны изолированных двойных связей взаимодействуют между собой через кольцо?
3. Как происходит активация водорода на Вашем катализаторе? Как заряжены эти формы активированного водорода?

4. Чем обусловлен выбор растворителя? Какова растворимость водорода в этих растворителях? Обычно гидрирование в пропанол-2 идет быстрее, чем в толуоле, а у Вас наоборот. Учитывали ли влияние парциального давления паров растворителя?
5. Желательно привести экспериментальные данные, подтверждающие возможность повторного использования катализатора без дополнительной регенерации.
6. Гидрирование ВНБ в табл.4 (стр.68) сравниваете некорректно, так как температура эксперимента разная.
7. Из пероксида бензоила могут образоваться разные радикалы (бензоатный и фенильный). Какие у Вас и учитывали Вы этот факт?
8. По оформлению. Если рисунок берется из литературы, то должна быть ссылка (рис.6 и др.). С.29 Реакция 4 на самом деле 5, а 5 – 6. ? С.30 Уравнение 12: вместо Н должно быть R? С. 107 В табл.12 не указан растворитель. С.110 Следовало указать в табл.15, что результаты по дициклопентену взяты из литературы. С. 113 рис.43б, а не 32 б. В ссылках 85 и 122 не указаны страницы.

### **Общее заключение по работе**

Сделанные замечания не снижают общее хорошее впечатление о работе. Диссертация Шангареева Д.Р. представляет собой **самостоятельное, логически завершенное** научное исследование, в котором решены задачи разработки технологий селективного гидрирования циклооктадиена в циклооктен и 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнан, а также окисления циклооктена в 1,2-эпоксициклооктан и 2-винилнорборнана до метилнорборнилкетона, которые имеют важное значение для развития технологии органических веществ.

Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также доложены и обсуждены на конференциях разного уровня. Общее число публикаций – 10. Автореферат и приведенные в нем публикации в полной мере отражают существо диссертационной работы.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, диссертация «Циклоалкены C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> и синтез ряда их кислородсодержащих производных» удовлетворяет критериям «Положения о порядке присуждения

ученых степеней» (п.9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 2.6.10. – технология органических веществ, а её автор, Шангареев Дмитрий Рафикович, **заслуживает** присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. – технология органических веществ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Ивановский государственный университет», Институт  
математики, информационных технологий и естественных наук

**Клюев Михаил Васильевич**

Дата: 24 мая 2022 г..

Контактные данные:

тел.: 8(093)237-37-03; e-mail: [klyuev@inbox.ru](mailto:klyuev@inbox.ru)

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена  
диссертация: 02.00.03 – «Органическая химия», 02.00.13 – «Нефтехимия»

Адрес места работы:

153025, Центральный федеральный округ, г.Иваново, ул. Ермака, 39;  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Институт  
математики, информационных технологий и естественных наук.

Тел.: 8(093)237-37-03, e-mail: [klyuev@inbox.ru](mailto:klyuev@inbox.ru)

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» Клюева М.В. удостоверяю:

*Додгнсь М.В. Ключова заверяю*  
*Первый проректор ФГБОУ ВО*  
*"Ивановский государственный*  
*университет": *Андреев О.В.**

