

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шангареева Дмитрия Рафиковича
«Циклоалкены C₈ – C₁₀ и синтез ряда их кислородсодержащих производных»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 2.6.10. «Технология органических веществ»

Актуальность темы диссертации.

Алициклические диены C₈-C₁₀ синтезированные из циклопентадиена и бутадиена-1,3 к настоящему времени становятся доступным сырьем. В связи с этим разработка эффективных направлений переработки производных норборненов в ценные продукты является актуальной задачей. Среди перспективных практических направлений химической модификации алициклических диенов видится последовательное проведение гидрирования и окисления соответствующих винильных групп. При селективном гидрировании ненасыщенных C-C-связей в циклической части исходной молекулы диена образуется циклоалкен, который подвергается окислению. В зависимости от природы окисляющего агента можно получить различные кислородсодержащие соединения, например: эпоксид, кетон. Кислородсодержащие производные циклоалкенов используются в производстве композитных материалов, пленочных покрытий для радиоэлектроники и вычислительной техники, в медицине, а также для получения жидкокристаллических и других потенциально полезных материалов.

Стадией, определяющей эффективность разрабатываемого направления в целом, является гидрирование циклодиенов в циклоалкены.

Рецензируемая диссертационная работа посвящена изучению закономерностей протекания ряда химических реакций с участием 5-винил-2-норборнена и цис,цис-1,5-циклооктадиена и продуктов их превращения в ходе каталитического гидрирования молекулярным водородом в присутствии Pd-содержащего гетерогенного катализатора, и окисления алкенов, полученных из соответствующих диенов, в условиях инициированного окисления молекулярным кислородом, а также перекисями при катализе соединением переходного металла.

Работа выполнялась в рамках научных исследований проводимых на кафедре общей и физической химии ЯГТУ с 2009 года и связанных с синтезом алициклических диенов для получения на их основе соответствующих циклоалкенов,

В целом, все вышесказанное подтверждает актуальность работы.

Научная новизна работы.

Результаты, полученные Дмитрием Рафиковичем Шангареевым, несомненно, представляют научный интерес и имеют научную новизну, в частности:

- дана 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 водородом в жидкой фазе при катализе Pd/C;

- предложена молибденсодержащая каталитическая система жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан с селективностью 85-86 мол.%, что существенно выше, чем в условиях инициированного окисления. Предложена схема возможного радикально-цепного механизма образования эпоксида.

- установлено, что окисление винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в присутствии вольфрамата натрия приводит в основном к образованию кетона – метилнорборнилкетон (ethanon-1-bicyclo[2.2.1]hept-2yl). Структура продукта подтверждена физико-химическими методами исследования, в частности, методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, а также методами ЯМР Н1, ЯМР С13 и ИК-спектроскопии.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе 5-винил-2-норборнена предложен способ синтеза метилнорборнилкетона. Предложена схема процесса жидкофазного гидрирования циклодиенов при катализе мелкодисперсным гетерогенным катализатором 1%-Pd/C. Полученные результаты могут быть использованы для расширения представлений теоретической и прикладной 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 условиях гидрирования субстратов водородом в жидкой фазе, так и в жидкофазном окислении.

Степень достоверности результатов обусловлена большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, применением современных методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их сходимостью с литературными данными.

Результаты диссертационной работы доложены на конференциях российского и международного уровня - 7 тезисов докладов. Опубликованы 3 научные статьи, две из них – в журналах из перечня индексирующихся в

международных баз цитирования Scopus и WoS и одна статья – из перечня рецензируемых ВАК.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру изложения материала. Состоит из введения, литературного обзора (27 страниц), методической части (4 страницы), экспериментальной части, включающая изучение закономерностей каталитического гидрирования циклодиенов C_8-C_{10} в соответствующие циклоалкены (37 страниц) и жидкофазное окисление циклооктена и винилборнонена в кислородсодержащие производные (32 страницы), заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений. В целом, диссертация изложена на 145 страницах, содержит 16 таблиц и 46 рисунков. Список цитируемой литературы включает 123 наименования.

Во введении сформулированы актуальность работы, цель и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, а также информация о достоверности результатов и выводов, апробации работы.

В литературном обзоре (глава 1) проводится анализ состояния вопроса, делается выбор объектов и методов исследования.

В методической части «Экспериментальная часть» (глава 2) описывается методика проведения исследования, методы выполнения анализов и идентификации, образующихся продуктов реакций. Основным методом анализа реакционных смесей автором выбрана газожидкостная хроматография, а идентификация строения образующихся продуктов окисления проводилась методом хроматомасспектроскопии.

В главе 3 «Изучение закономерностей каталитического гидрирования циклодиенов C_8-C_{10} в соответствующие циклоалкены» представлены результаты исследования кинетики гидрирования в присутствии катализатора 1%-Pd/C. Основным методом контроля за ходом протекания реакции в работе выдран волнометрический метод анализа по изменению объема израсходованного водорода при постоянном давлении. Динамику расходования водорода в ходе реакции и образования продуктов превращения циклодиена иллюстрируют графики с соответствующими кинетическими кривыми. Методом формальной кинетики выполнена обработка кинетических зависимостей. Предложена кинетическая модель, определены эффективные скорости реакций, энергии активации. Исследовано влияние различных растворителей: толуола, триметилбензола (псевдокумола), 3-циклогексилбензола, изопропилового спирта на скорость гидрирования 5-винил-2-норборнена. Обсуждается возможная схема механизма

гидрирования в рамках адсорбционной кинетической модели Лэнгмюра-Хиншельвуда.

На основании выявленных кинетических закономерностей и экспериментально установленных оптимальных параметров проведения селективного гидрирования выбранных объектов исследования автор предлагает технологическую схему периодического процесса гидрирования в среде псевдокумола 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена в циклоалкены: 2-винилнорборнан и цис-циклооктен, соответственно.

В главе 4 «Жидкофазное окисление циклооктена и винилнорборнена с целью получения их кислородсодержащих производных» приводятся результаты исследования окисления циклоалкенов, полученных на стадии гидрирования. Автор изучает протекание реакции как в условиях иницированного окисления молекулярным кислородом, так и в присутствии гомогенных катализаторов окисления. На ряду с молекулярным кислородом в работе используются и другие окислители – это пероксид водорода, органические пероксиды и надкислоты различного строения: надуксусная, моноадфталевая и моноадмалеиновая кислоты. Независимо от природы окислителя целевыми продуктами окисления являются эпоксиды и кетоны. Автор показывает, что в окислительной системе кислород-молибдат аммония-циклооктен реакция окисления в основном протекает в направлении образования эпоксида – 1,2-эпоксициклооктана. Однако при окислении 2-винилнорборнана надкислотой в присутствии вольфрама иона вместо ожидаемого эпоксида образуется кетон – метилнорборнилкетон преимущественно в форме *exo*-конформера. Наилучшие результаты по селективности образования кетона были достигнуты с применением окисляющего агента надмалеиновой кислоты. Для каждого случая автор приводит схему возможного механизма образования обнаруженных продуктов окисления.

В главе «Заключение» автор диссертации делает выводы по работе.

Оформление и содержание работы удовлетворяют требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Оппонент не усмотрел в работе сколько-нибудь серьезных недостатков. В тексте диссертации встречаются немногочисленные опечатки (стр. 19, 91), несогласованность слов в предложении, например, на стр. 5 в абзаце о постановке цели работы написано «... водородом в жидкой фазе присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора...», а также неудачно подобранные выражения: «надкислотный метод окисления», «удобные для последующего

практического применения», «псевдогомогенность реагирующей системы», «рост популярности каталитических процессов», «связь напряжена регибридована».

Тем не менее необходимо сделать **замечания**, которые следует считать пожеланиями для дальнейшей работы и развития темы.

1. Литературный обзор не структурирован, не хватает подразделов при переходе к одной теме к другой. В части обзора посвященного гидрированию следовало бы больше внимания уделить процессам гидрирования ненасыщенных углеводородов под действием Pd-содержащего катализатора как в условиях гомогенного катализа, так и гетерогенного катализа. Показать особенности кинетики процессов и представить схемы предлагаемых механизмов реакций как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. При описании методов синтеза эпоксидов автор не отмечает Халкон-процесс, получение органических оксидов из олефина и пероксида водорода при катализе цеолитсодержащими катализаторами типа силикалит титана – TS-1. Катализ с использованием TS-1 лежит в основе современного крупнотоннажного промышленного процесса получения оксида пропилена – процесс НРРО (hydrogen peroxide – propylene oxide).
2. На взгляд оппонента, в конце литературного обзора хорошо бы сделать краткое резюме (выводы), показывающее научный интерес к проблеме, динамику исследований в данной области и важность изучения вопроса гидрирования и окисления алициклических диенов.
3. Экспериментальная часть изложена очень лаконично. Следовало бы подробнее описать методику кинетических исследований, дать рисунки соответствующих лабораторных установок как волюмометрической, так и проточного реактора. Не приводятся калибровочные зависимости для количественного анализа продуктов методом ГЖХ, а также данные подтверждающие значение относительной погрешности 5%. Не указано вещество, выбранное в качестве внутреннего стандарта.
4. Автор часто называет свою исследовательскую установку периодического действия как «проточная система (реактор), моделирующая реактор идеального смешения». Это терминологическая ошибка. Периодический реактор не может быть проточным. Реакционный аппарат такого типа обычно называют реактор идеального смешения периодического действия или если в ходе реакции непрерывно дозируют сырьевой продукт, то полунепрерывный реактор.

5. На кинетических кривых поглощения водорода (рисунок 14, 17) отмечается индукционный период. К сожалению, при обсуждении результатов автор не уделяет этому интересному явлению должного внимания, хотя это свидетельствует о сложности механизма исследуемой реакции. Чем можно объяснить более явное проявление индукционного периода с увеличением температуры реакции при гидрировании 1,5-циклооктадиена и отсутствие индукционного периода при гидрировании 5-винил-2-норбена?
6. Чем обусловлен выбор узкого интервала температуры 40-60°C, а также давления – не более 0,1МПа? На практике обычно гидрирование проводят при температуре около 100°C и давлении существенно больше атмосферного.
7. Автор проводит кинетические исследования, но при этом в работе не приводится ни одного кинетического уравнения, в том числе уравнения температурной зависимости Аррениуса. Кинетические параметры ограничиваются значениями эффективной скорости, эффективной энергии активации и коэффициентом Ванг-Гоффа. Зачем было приводить коэффициент Ванг-Гоффа – это не совсем понятно. Что подразумевается под термином «эффективная скорость»? Это скорость в индукционном периоде, на стационарном участке реакции или средняя скорость?
8. На рисунке 22 приведены кинетические кривые расхода винилнорборнена (ВНБ) и накопления продуктов в процессе его гидрирования в зависимости от количества поглощенного водорода (моль H₂/моль ВНБ). Что означает «моль H₂/моль ВНБ»? Более понятным является конверсия ВНБ, а кривая на рисунке 22 показывает, как меняется состав реакционной смеси от конверсии ВНБ.
9. Чем обусловлен выбор веществ растворителей разной химической природы, свойств и, в принципе, склонных к гидрированию в присутствии палладиевого катализатора?
10. В тексте автор часто использует понятие выход вещества при данной конверсии, например в выводе №7 по работе написано: конверсия циклооктена 20%, выход продукта 85-86%. Считаю, что в данном контексте, особенно когда конверсия отлична от 100%, правильнее было бы говорить о селективности, а не о выходе того или иного продукта.
11. На странице 52 делается обоснование выбора рабочей концентрации катализатора Pd/C 4-6г/дм³, связанное со стоимостью катализаторов платиновой группы. При этом проводились опыты, в которых

концентрация катализатора была 3 г/дм³. В чем логика? По-видимому, нужно обсуждать не только экономические факторы, но и кинетические особенности процесса.

12. Технологическая схема процесса гидрирования на странице 81 вызывает много вопросов. Во-первых, это проточный реактор или периодический реактор? Во-вторых, при каком давлении проводится синтез? Если при атмосферном давлении (0,1МПа абсолютное) водорода, то в конце реакции в реакторе будет вакуум, вследствие полного связывания водорода из газовой фазы. Или в реакторе поддерживается избыточное давление водорода? Реактор должен быть закрытый и никакой каплеотбойник не нужен. Водород в реактор следует подавать по давлению, что обеспечит постоянную концентрацию водорода в жидкой фазе при организованном эффективном массообмене газ-жидкость. Каким образом в реакторе предполагается отводить выделяющееся тепло химической реакции с учетом того, что синтез проводится в отсутствии растворителя?
13. Автор называет форму катализатора гидрирования как «тонкодисперсный» катализатор 1%-Pd/C. Может правильнее было называть состояние катализатора в реакционной смеси как «мелкодисперсный» 1%-Pd/C? К сожалению, в работе не приводятся физико-химические характеристики данного образца катализатора.
14. На рисунке 40 в названии не приводятся условия проведения реакции, а также конверсия пероксида водорода или окисляемого субстрата. Аналогично для системы на рисунке 41. Название рисунка 41 «Хроматограмма окисления 2-винилнорборнена надмалеиновой кислотой» правильнее было «Хроматограмма продуктов окисления 2-винилнорборнена надмалеиновой кислотой».

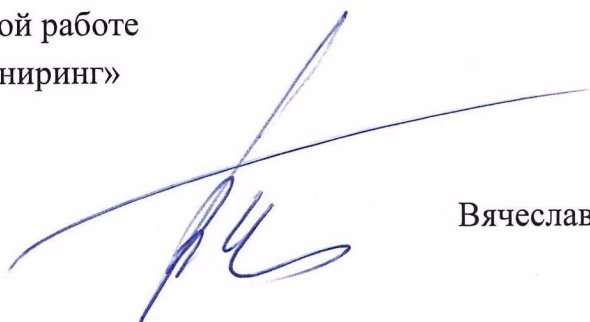
Сделанные замечания никак не влияют на хорошее впечатление от большой исследовательской работы, проделанной соискателем.

Диссертация Д.Р.Шангареева является законченной научно-квалификационной работой. Материалы диссертации содержат новые научные результаты как теоретического, так и прикладного значения для проведения процессов основного органического синтеза в области гидрирования и окисления. По своему содержанию диссертационная работа Шангареева Дмитрия Рафиковича соответствует паспорту научной специальности 2.6.10 – Технология органических веществ, в части формулы специальности: «изучение химических, физико-

химических и физических закономерностей, характерных для конкретной технологии, с целью создания энерго- и ресурсосберегающих, экологически безопасных производств, обладающих высоким качеством продуктов» и области исследований: «создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе; разработка новых подходов к созданию компактных технологий получения сложных органических соединений, базирующихся на сокращении числа стадий».

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г, №842), предъявляемым на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Шангареев Дмитрий Рафикович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ.

Доктор химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия,
профессор по специальности
2.6.10 – технология органических веществ
Директор по научной работе
АО «Химтэк Инжиниринг»



Вячеслав Вячеславович Потехин

Контактные данные:

Потехин Вячеслав Вячеславович

Почтовый адрес: 197022, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Академика Павлова, дом 5, литера «В», пом. 49Н, АО «Химтэк Инжиниринг»

Телефон: (812) 325-64-52

e-mail: vv.potekhin@himtek.ru

Подпись официального оппонента В.В.Потехина заверяю

ПЕРВЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
МАРУЕВ А.В.
ПО ДОВ-ТИ №1 ОТ 21.04.2022

АО «Химтэк Инжиниринг»
30.05.2022

