

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
и инновациям ФГБОУ ВО

«Казанский национальный  
исследовательский  
технологический университет»



  
А.Ю. Копылов

« 16 » мая 2022 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу **Шангареева Дмитрия Рафиковича** «Циклоалкены  $C_8-C_{10}$  и синтез ряда их кислородсодержащих соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 2.6.10 – технология органических веществ.

### Актуальность избранной темы

Квалифицированное использование всех продуктов, образующихся в нефтехимических производствах являлось и остается актуальной задачей и становится необходимым условием развития производства.

На сегодняшний день разработан и реализован в промышленности процесс выделения фракций дициклопентадиена (ДЦПД) из продуктов пиролиза углеводородов, основного процесса получения этилена. Производственные мощности получения этилена в мире и нашей стране увеличиваются с каждым годом, таким образом потенциальные ресурсы ДЦПД весьма значительны.

На его основе получают 5-винил-2-норборнен (ВНБ) путем циклосодимеризации ЦПД с бутадиеном-1,3, а в результате реакции циклодимеризации бутадиена-1,3 – 1,5-циклооктадиен (ЦОД).

Эти диены могут быть использованы для получения новых полимеров с уникальным комплексом свойств, высокоэнергоемких углеводородных компонентов для жидких ракетных топлив, в производстве тройных этилен-пропиленовых каучуков, в качестве сырья в органическом синтезе и т.д.



Технологии производства указанных диенов разработаны и реализованы в различных масштабах, как в России, так и за рубежом

Таким образом алициклические диены  $C_8 - C_{10}$  являются доступным сырьем, и разработка эффективных направлений их превращения в ценные потребительские продукты является перспективной и определяет актуальность диссертационной работы Шангареева Дмитрия Рафиковича.

#### **Цель работы**

Диссертация Шангареева Д.Р. посвящена исследованию закономерностей селективного каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена с использованием тонкодисперсного палладиевого катализатора, нанесенного на аморфный углерод (1% Pd/C), а также окисления полученных 2-винилнорборнана и циклооктена в кислородсодержащие соединения, с последующим созданием научных основ технологии получения указанных циклоалкенов.

#### **Научная новизна диссертационной работы**

Показано, что двойные связи молекул ВНБ и ЦОД при использовании в качестве катализатора тонкодисперсного 1%Pd/C, суспендированного в жидкой фазе, гидрируются последовательно, с разной скоростью, что позволяет селективно получать в качестве целевых продуктов 2-винилнорборнан и циклооктен.

Впервые на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов проведена оценка реакционной способности двойных связей в структурах винилнорборнена, его аналога – дициклопентадиена, а также цис, цис-1,5-циклооктадиена в процессе их каталитического гидрирования водородом в жидкой фазе.

Впервые в процессе прямого окисления циклооктена молекулярным кислородом предложено использование каталитической системы, включающей в себя соединение молибдена, позволяющей повысить селективность образования соответствующего эпоксида до 85-86 мол.% по сравнению с известным инициированным его окислением.

Впервые при окислении винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в присутствии ряда катализаторов получен метилнорборнилкетон (этанон-1-бицикло[2.2.1]гепт-2ил), структура которого подтверждена физико-химическими методами исследования.

#### **Практическая значимость диссертационной работы**

Разработаны методы получения 2-винилнорборнана и циклооктена с высоким 88-89% и 98,5-99% выходом, соответственно.

На основании анализа массообменных процессов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор с учетом установленных кинетических параметров реакции гидрирования диенов в качестве реакционного узла,



предложен проточный реактор периодического действия, снабженный эффективным перемешивающим устройством.

Окислением 2-винилнорборнана синтезирован метилнорборнилкетон, являющийся полупродуктом для получения эффективных противовирусных средств.

Полученные результаты исследования 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 циклодиенов водородом в жидкой фазе, так и в реакции жидкофазного окисления циклоалкенов.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация включает введение, четыре главы, заключение, список литературы и два приложения. Текст диссертации напечатан на 145 страницах (из них 13 страниц – приложения) и содержит 44 рисунка, 15 таблиц и 123 литературных источника.

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.

Приведены сведения о личном вкладе автора, об апробации работы, а также о структуре и объеме диссертации, кратком содержании глав.

В первой главе приведен критический обзор известных литературных сведений об особенностях и закономерностях процессов жидкофазного гидрирования ненасыщенных углеводородов молекулярным водородом с применением катализаторов различной структуры. Отдельный раздел главы посвящен анализу работ, посвященных синтезу эпоксидных соединений различной структуры, рассмотрены используемые окислители и механизмы их действия.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и реагентов. Описана аппаратура и методики проведения гидрирования ненасыщенных углеводородов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор, также окисления циклоолефинов окислителями различной природы. Перечислены использованные методы анализа продуктов исследуемых реакций, которые позволяют считать полученные автором результаты в полной мере достоверными.

В третьей главе рассмотрены закономерности селективного гидрирования 5-винил-2-норборнана и 1,5-циклооктадиена в соответствующие циклоалкены – 2-винилнорборнан и циклооктен.



Обсуждается влияние температуры реакции, природы растворителя и модифицирующих добавок, а также состав продуктов гидрирования в зависимости от степени превращения циклодиенов в процессе гидрирования. Показано, что различие в скорости насыщения двойных связей изучаемых диенов позволяет получать соответствующие целевые циклоалкены с высоким выходом. С помощью экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах 5-винил-2-норборнена, дициклопентадиена и 1,5-циклооктадиена, объясняющая последовательность насыщения в процессе гидрирования. Приведены данные по изучению кинетики реакции селективного гидрирования, а также результаты спектральных исследований полученных соединений.

Представлена принципиальная схема получения 2-винилнорборнана и циклооктена

**Четвертая** глава содержит два раздела. Первый раздел посвящен изучению процесса жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом.

Показано, что применение молибденсодержащей каталитической системы, позволяет значительно увеличить селективность образования целевого 1,2-эпоксициклооктана по сравнению с иницированным окислением. Обсужден возможный радикально-цепной механизм образования эпоксида в каталитическом процессе окисления циклооктена.

Во втором разделе изучаются закономерности окисления 2-винилнорборнана окислителями различной природы. Установлено, что использование в качестве окисляющих агентов органических гидропероксидов не приводит к образованию каких-либо продуктов реакции, а при окислении 2-винилнорборнана пероксидом водорода образуется трудноразделимая реакционная масса.

Показано, что при каталитическом окислении двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в качестве основного продукта реакции образуется метилнорборнилкетон, структура которого подтверждена надежными инструментальными методами (ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием, ЯМР-спектроскопия).

**Заключение** содержит выводы по работе, которые представляются вполне корректными.

**В приложениях** представлены результаты квантово-химических расчетов энергетических и структурных параметров изучаемых диенов, а также результаты моделирования реактора гидрирования алициклических диенов с использованием суспендированного катализатора.



## **Достоверность представленных результатов**

Достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием современных методик проведения экспериментальных исследований, применением квантово-химических расчетов, а также согласованностью результатов идентификации компонентов и анализа реакционных смесей различными инструментальными методами.

## **Рекомендации по использованию результатов исследований**

Полученные автором результаты имеют несомненную значимость для научных исследований и практических разработок в области глубокой переработки углеводородных ресурсов в ценные сырьевые и промежуточные продукты органического синтеза. Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и высших учебных заведениях соответствующего профиля: Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти (г. Москва), Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), Институте химии нефти СО РАН (г. Томск), а также нефтегазохимических предприятиях располагающих установками пиролиза углеводородов

По материалам диссертации опубликовано 3 научных статьи, 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. Результаты работы были представлены также в виде 7 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

## **Замечания по диссертации**

По диссертационной работе и автореферату Шангареева Дмитрия Рафиковича имеются следующие замечания и вопросы:

1. В экспериментальной части желательно было привести более подробные данные по основным характеристикам используемого катализатора, а также условиям выполнения хроматографического анализа;

2. Для расчета наблюдаемых энергий активации автор использует значение скоростей реакции как скорости поглощения водорода (с.55). Однако диссертанту следовало учесть, что на систему действуют два противоположных фактора. С одной стороны, с ростом температуры повышается растворимость водорода в жидкой фазе, с другой – растет парциальное давление растворителя, органического реагента и продукта реакции.

3. Судя по рисунку 14 для 5-винил-2-норборнена изменение количества поглощенного водорода в диапазоне 60 – 100 минут (соответствует



насыщению второй двойной связи в молекуле) составляет порядка 0,1 моль/л, или в пересчете на скорость 0,0025 моль/(дм<sup>3</sup>·мин). Таким образом, соотношение скоростей гидрирования первой и второй двойной связи в молекуле этого соединения порядка 8 к 1, а не 2,6 к 1 согласно данным табл. 1.

4. Спорным представляется объяснение о роли ингибиторов радикально-цепных реакций в процессе гидрирования 5-винил-2-норборнена, проявляющейся в повышении скорости поглощения водорода и сокращении продолжительности гидрирования (с.68 и далее).

На наш взгляд следовало рассмотреть участие этих соединений (ионол, N,N-диметил-п-фениленамин) в качестве ингибиторов побочных реакций олигомеризации исходных соединений.

5. Расчет материальных балансов основан на законе сохранения массы. В работе в материальных балансах процессов гидрирования и окисления (Табл.6, стр.73 и табл.11, стр.101), количество загруженных продуктов отлично от количества выгруженных, кроме того, в загрузке отсутствуют водород и кислород, в процессах гидрирования и окисления, соответственно.

6. При изучении окисления 2-винилнорборнана водным раствором пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия (с.102) следовало бы учесть диффузионные ограничения, связанные с проведением эпоксидирования в двухфазной системе (водная и органическая фазы).

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки результатов и ценности работы, не противоречат выдвинутым выводам и не затрагивают сути исследования.

#### **Заключение**

Общее содержание диссертации Шангареева Дмитрия Рафиковича, уровень выполнения ее разделов и полученные результаты позволяют считать, что она является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, в редакции постановления Правительства РФ от 11 сентября 2021 года № 1539, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Содержание диссертационной работы и автореферата соответствует паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ, в части 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» и п.4 «Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов», а ее автор Шангареев Дмитрий

Рафикович заслуживает присвоения искомой научной степени кандидата химических наук по указанной выше специальности.

Диссертационная работа Шангареева Дмитрия Рафиковича «Циклоалкены C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> и синтез ряда их кислородсодержащих производных» заслушана и обсуждена на расширенном заседании кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», протокол № 32 от «16» мая 2022 года.

Профессор кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доктор технических наук, профессор

Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

Профессор кафедры общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доктор технических наук

Каралин Эрнест Александрович

420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

Тел.: 8-843-231-42-00

e-mail: office@kstu.ru

