

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гордеева Дмитрия Алексеевича «Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Эфиры N-замещенных карбаминовых кислот (карбаматы) находят разнообразные применения в фармацевтике, лакокрасочной промышленности, сельском хозяйстве. Термическим или каталитическим разложением карбаматов могут быть получены изоцианаты — ценные полупродукты органического синтеза и мономеры. Промышленные методы получения этих веществ связаны в основном с использованием фосгена — крайне токсичного летучего соединения. Фосгенирование аминов, применяемое для получения изоцианатов, дает в качестве побочного продукта хлороводород, также токсичное и коррозионно-активное вещество. Этот метод получения изоцианатов не удовлетворяет целому ряду принципов зеленой химии и должен быть заменен на более безопасный для природы и человека. Поэтому разработка бесфосгеновых методов синтеза карбаматов и изоцианатов является актуальной задачей научно-практических исследований.

Целью диссертационного исследования Д.А. Гордеева являлась разработка бесфосгенового метода синтеза алифатических карбаматов и изоцианатов на основе взаимодействия первичных аминов с этиленкарбонатом. Автор изучил кинетические закономерности реакции этиленкарбоната с первичными аминами, приводящей к O-2-гидроксиэтилкарбаматам, и показал ее протекание по двум маршрутам — бимолекулярному по амину и автокаталитическому. С учетом кинетических данных предложен механизм аминолита, ключевой стадией которого является образование шестичленного переходного состояния, сформированного молекулами этиленкарбоната, амина и (в случае автокаталитического маршрута) O-2-гидроксиэтилкарбамата. Установлены зависимости реакционной способности аминов от их строения, исследовано влияние природы растворителя на протекание реакции аминолита этиленкарбоната. Проведены кинетические исследования реакции переэтерификации O-2-гидроксиэтилкарбаматов, предложен механизм реакции. Разработаны препаративные методы синтеза O-2-гидроксиэтил-N-н-бутилкарбамата и н-бутилизоцианата в непрерывном режиме в проточных реакторах с высоким выходом.

Установленные в работе закономерности и сделанные выводы, судя по автореферату, вполне достоверны и опираются на надежную теоретическую базу и

тщательно проведенные эксперименты. В целом диссертация представляет собой законченный и квалифицированный научный труд.

В качестве замечания отмечу, что описанный в п. 4 автореферата синтез О-2-гидроксиэтил-N-н-бутилкарбамата в непрерывном режиме никак не сопоставляется с выведенным в п. 3 кинетическим уравнением для этой реакции. Таким образом, применимость предложенной автором кинетической модели на практике остается под вопросом.

Это замечание носит частный характер и не влияет на общую положительную оценку диссертационной работы. Представленная диссертация удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Гордеев Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

доктор химических наук Елисеев Олег Леонидович

119991 Москва, Ленинский просп., 47, ИОХ РАН

Тел.: 8(499) 135 6393

Электронная почта: oleg@server.ioc.ac.ru

Подпись О.Л. Елисеева заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.


15.09.2017

И.К. Коршевец