

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Нижегородский
государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»



Н.Ю. Бабанов

08 2017 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертацию Гордеева Дмитрия Алексеевича на тему: «Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ – в Диссертационный совет Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Карбаматы (эфиры N-замещенной карбаминовой кислоты), благодаря большому разнообразию своих свойств, нашли широкое применение во многих областях человеческой деятельности и являются продуктами многотоннажного производства. Основные промышленно реализуемые методы их получения опираются на применение фосгена с образованием различных промежуточных продуктов (изоцианаты, хлорформиаты, карбамоилхлориды). Однако исходный фосген и промежуточные продукты относятся к высокотоксичным соединениям, что затрудняет работу с ними и требует особых мер по охране труда и окружающей среды. Кроме того, образующийся в огромных количествах хлористый водород – основной отход фосгенирования – коррозионно активен, а из-за загрязнений другими органическими отходами он не всегда может быть повторно использован.

Предлагаемый в работе альтернативный бесфосгенный метод получения широкого ряда карбаматов на основе простейшего циклического карбоната – этиленкарбоната – является одним из наиболее перспективных и экономически предпочтительных. Таким образом, работа Гордеева Д.А. решает актуальную задачу по разработке экологичного бесфосгенного метода синтеза широкого ряда уретанов. Также, автором предложен двухстадийный метод синтеза алифатических изоцианатов путем термолиза гидроксиэтилкарбаматов, полученных без использования фосгена.

Материал диссертации изложен на 150 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 4 глав обсуждения результатов работы, технологической части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 41 таблицу, 21 рисунок, а список литературы включает 194 ссылки.

Во введении сформулированы актуальность исследований, цели и задачи работы, обоснована научная новизна.

В первой главе (**Обзор литературы**) подробно описываются и анализируются основные методы синтеза карбаматов, как фосгенные, так и бесфосгенные. Большое внимание уделяется методам, опирающимся на использование органических карбонатов в качестве прекурсоров, а также имеющимся сведениям о кинетических закономерностях данного процесса. В обзоре сформулированы нерешённые научные и практические задачи для всех этапов разрабатываемого процесса.

Во второй главе (**Экспериментальная часть**) приведены характеристики используемых в работе веществ, представлены методики получения исходных реагентов и стандартных образцов; методики проведенных кинетических экспериментов и анализа проб; методики получения гидроксиэтилкарбаматов и их переэтерификации; методика

непрерывного синтеза О-2-гидроксиэтил-N-н-бутилкарбамата и его термолиза на сконструированных лабораторных установках.

В третьей главе (Обсуждение результатов) состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен разработке методов анализа реакционных масс, содержащей исходные реагенты и продукты аминолита этиленкарбоната алкиламинами, второй – описанию кинетических закономерностей аминолита. Третий раздел посвящен разработке методов анализа реакционной массы переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов, а четвертый – описанию кинетических закономерностей данного процесса.

В четвертой главе (Технологическая часть) представлены результаты синтеза О-2-гидроксиэтил-N-бутилкарбамата в реакторе непрерывного действия и его последующего термолиза с образованием бутилизотиоцианата. Важно отметить, что для каждой стадии диссертантом были рекомендованы условия осуществления соответствующего процесса, которые позволяют получить целевые продукты с высокими выходами (не менее 90%) при небольших временах пребывания.

Выводы автора вполне обоснованы, и поэтому работа может быть оценена как завершенное научное исследование.

Публикации по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК, полностью отражают основные результаты работы.

Диссертационная работа Гордеева Д.А. является цельным и логичным исследованием, которое выполнено на высоком научно-техническом уровне. В работе впервые тщательно исследованы кинетические закономерности аминолита этиленкарбоната, показано наличие каталитического и автокаталитического маршрутов протекания реакции. Установлено влияние структуры амина, природы инертного растворителя и температуры на скорость аминолита. Впервые исследованы кинетические и термодинамические закономерности переэтерификации О-2-

гидроксиэтилкарбаматов в присутствии алколюатов спиртов. Получены корреляционные зависимости, связывающие реакционную способность спиртов с их строением. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы отличает высокая **практическая значимость**, которая заключается в разработке эффективного бесфосгенного метода получения алифатических карбаматов и изоцианатов. Значительный по объёму комплекс проведенных исследований, связанных с синтезом гидроксиэтилкарбаматов в реакторах вытеснения различной длины, термолизом карбаматов при различных технологических параметрах, выделением целевого алкилизоцианата.

В качестве замечаний по рецензируемой диссертации можно отметить следующее:

1. В обзоре литературы автором не приводятся сравнительные характеристики эффективности известных бесфосгенных методов получения изоцианатов.

2. Обращает на себя внимание категоричность выводов 2 и 5. Настолько ли велика разница в константах Тафта алкильных гомологов, различающихся лишь незначительным индукционным эффектом, чтобы анализировать полученную зависимость и делать по ней соответствующие выводы? Кроме того, для изопропильного и особенно циклогексильного заместителей должно проявляться влияние стерических факторов, но этого не происходит, а возможные причины такого эффекта автор не обсуждает.

3. Диссертант акцентирует внимание на новом подходе к синтезу алифатических изоцианатов, но в экспериментальной части рассматривается процесс получения только бутилизоцианата и не исследуется возможность получения других подобных продуктов.

Сделанные замечания не умаляют заслуг диссертанта, полученные им результаты отличаются новизной и оригинальностью. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация

соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.04 «Технология органических веществ» в том числе в области исследований: Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности.

Общее содержание диссертации, уровень выполнения ее отдельных частей и достигнутые результаты позволяют считать, что она отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Таким образом, диссертация Гордеева Д.А. на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработан, научно обоснован и экспериментально апробирован бесфосгенный способ получения алифатических карбаматов и изоцианатов. Диссертант Гордеев Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 Технология органических веществ.

Отзыв обсужден на заседании кафедры Химическая технология Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева «29» августа 2017 года, протокол № 1.

Зав. кафедрой «Химическая технология»,
профессор, д.х.н.



О.А. Казанцев

Секретарь заседания



И.О. Лебедева