

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гордеева Дмитрия Алексеевича «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

Диссертационная работа Гордеева Дмитрия Алексеевича относится к области алифатических карбаматов и изоцианатов и посвящена изучению количественных закономерностей аминолитиза этиленкарбоната различными аминами, изучению количественных закономерностей переэтерификации О-(2-гидроксиэтил)карбаматов и их термолизу, синтезу различных О-алкил-N-алкилкарбаматов. Эфиры N-замещенных карбаминовых кислот с момента обнаружения их биологической активности в 30-х годах прошлого столетия и до сих пор представляют большой научный интерес и находят широкое применение в качестве лекарственных и дезинфицирующих средств, инсектицидов, фунгицидов, акарицидов и т.п. Термолиз карбаматов, приводящий к образованию изоцианатов, позволяет рассматривать различные О-алкил-N-алкилкарбаматы в качестве ценного сырья для получения одних из самых востребованных полимерных материалов – полиуретанов.

Актуальность темы. Исследования в области разработки бесфосгенного метода синтеза карбаматов и их последующего термолизу, приводящего к образованию изоцианатов, изучения механизма реакций, кинетических закономерностей процессов, установления различных количественных зависимостей бесспорно является актуальной задачей органической химии и химической технологии, позволяющей не только отказаться от использования фосгена, но и внедрять инновационные, более экологичные и экономичные методы получения востребованных органических соединений. Стоит отметить, что в настоящее время производство коммерческого фосгена и изоцианатов на его основе в Российской Федерации отсутствует, что является дополнительным и существенным стимулом к исследованиям в данной области, особенно учитывая необходимость импортозамещения химической продукции, используемой в отраслях оборонно-промышленного комплекса, к которой относятся и изоцианаты. В этой связи актуальность диссертационной работы Гордеева Д.А., направленной в том числе и на решение этих задач, не вызывает никаких сомнений.

Представленная диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, технологической части, выводов и списка использованной литературы. Материалы работы изложены на

150 страницах, включая 41 таблицу и 21 рисунок, список литературы включает 194 литературные ссылки.

Экспериментальным исследованиям предшествует подробный аналитический обзор, с необходимой полнотой отражающий сведения о методах получения О-алкил-N-алкилкарбаматов, известных данных о кинетике и механизме аминолиза органических карбонатов и термоллизе карбаматов с получением изоцианатов. Первая глава работы свидетельствует о хорошей теоретической подготовке автора диссертационного исследования, его умении обобщать и систематизировать значительный объем литературных сведений. В результате проведенного анализа аргументировано сделан вывод о целесообразности детального изучения аминолиза этиленкарбоната как альтернатива фосгенированию в процессе получения карбаматов с последующим и логичным изучением вопросов переэтерификации карбаматов и их термолизу.

Во второй главе детально описаны использованные методы синтеза целевых соединений, характеристики исходных веществ и продуктов, условия и параметры проведения экспериментов. Особое внимание автор уделил описанию подходов к анализу реакционных смесей методом ВЭЖХ, определению используемых расчетных коэффициентов.

Третья глава состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен разработке методов анализа реакционной массы, содержащей исходные реагенты и продукты аминолиза этиленкарбоната алкиламинами, второй – описанию кинетических закономерностей аминолиза. Третий раздел посвящен разработке методов анализа реакционной массы от переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов, четвертый – описанию кинетических закономерностей процесса.

Технологическая часть работы представлена в четвертой главе, в которой на созданных лабораторных установках аминолиза и термоллиза автором показана принципиальная возможность проведения аминолиза этиленкарбоната алкиламинами в реакторе вытеснения и термического разложения карбаматов в непрерывном режиме с возможностью выделения индивидуальных изоцианатов фракционной конденсацией продуктов термоллиза.

Диссертационная работа оформлена с учетом требований нормативной документации. Диссертация написана четко и ясно, иллюстративный материал информативен и соответствует текстовым пояснениям. Текст диссертации явно демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным исследованием, проведенном на высоком научном уровне с применением современных методов аналитической химии.

Научная новизна. Представленная диссертация Гордеева Д.А. содержит совокупность результатов, характеризующихся несомненной научной новизной и оригинальностью. В частности, большой научный интерес представляет комплекс

проведенных автором исследований по доказательству предложенного им общего механизма аминолита этиленкарбоната *n*-бутиламином в среде различных растворителей с количественной оценкой реакций уравнениями Пальма-Коппеля. Показанная возможность получения широкого спектра *O*-алкил-*N*-алкилкарбаматов переэтерификацией *O*-(2-гидроксиэтил)-*N*-фенэтилкарбамата в присутствии алколюатов спиртов, для которой, как показал автор, определяющим параметром является индукционная постоянная Тафта. Детальное изучение механизма реакций позволило автору показать принципиальную возможность проведения процесса аминолита в реакторе вытеснения в непрерывном режиме, что в свою очередь, является основанием для отработки процесса на опытной установке для масштабирования синтеза широкого спектра *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов с целью уже промышленной реализации полученных научных результатов.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Гордеева Д.А., обоснованная и логичная интерпретация экспериментальных данных не вызывает сомнений. Выводы автора подтверждаются как глубокой теоретической проработкой поставленных им вопросов и использованием современных методов физической, аналитической и органической химии, так и доказательством

их решения экспериментальным путем. К основным, наиболее научно-значимым результатам, следует отнести:

кинетические закономерности аминолита этиленкарбоната *n*-бутиламином в среде различных растворителей. Автором доказано, что аминолит адекватно описывается двумя параллельными реакциями, одна из которых представляет собой автокаталическое взаимодействие, другая – бимолекулярный процесс. Скорость аминолита в апротонных растворителях слабо зависит от параметров среды. Количественная оценка обоих маршрутов представлена двухпараметровыми уравнениями Пальма-Коппеля;

влияние структуры амина на скорость его взаимодействия с этиленкарбонатом. Для обоих путей аминолита в уравнениях Тафта используются стерические параметры заместителей, учитывающие гиперконъюгационную составляющую. Автор отмечает значительное влияние структуры амина на процесс, катализируемый амином, по сравнению с автокаталитическим процессом;

механизм параллельного взаимодействия алкиламинов с этиленкарбонатом, согласно которому оба маршрута аминолита являются тримолекулярными, нуклеофильная атака осуществляется бимолекулярным ассоциатом (амин-амин, амин-карбамат), а переходное состояние представляет собой шестичленный цикл;

синтез целого спектра *O*-алкил-*N*-алкилкарбаматов по реакции переэтерификации *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов в присутствии

алкоголятов спиртов. Автор убедительно доказал, что в значительном избытке спиртов процесс высокоселективен и является простой реакцией псевдопервого порядка;

влияние структуры реагирующего спирта на скорость переэтерификации при различных температурах на примере О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата, где определяющим параметром является индукционная постоянная Тафта. Константа реакционной серии отрицательна и имеет высокие значения по абсолютной величине.

Практическая значимость. В диссертационной работе Дмитрия Алексеевича убедительно доказано, что на основании полученных им экспериментальных результатов после детальной практической апробации процесса аминлиза этиленкарбоната различными алкиламинами в реакторе вытеснения на опытной установке позволяет автору высказать суждение о возможности промышленной реализации процесса получения О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов.

Важным позитивным моментом работы с точки зрения значимости является востребованность ее результатов в современных условиях. При отсутствии в настоящее время промышленного производства фосгена и изоцианатов на его основе, при котором экологические и экономические аспекты данного вопроса производства и использования фосгена уходят на второй план. Конкретная практическая значимость результатов работы обусловлена разработанным методом аминлиза этиленкарбоната различными алкиламинами в реакторе вытеснения и практической апробацией термического разложения карбаматов в непрерывном режиме на созданной лабораторной установке. На примере термоллиза О-2-гидроксиэтил-N-н-бутилкарбамата с получением н-бутилизоцианата показана перспектива синтеза алифатических изоцианатов по бесфосгенной технологии в промышленных масштабах с практическим выходом 90%.

Оценивая работу в целом, можно считать, что в ней достигнута поставленная диссертантом цель, состоящая в разработке альтернативного метода синтеза карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната без использования фосгена и установления закономерностей протекания процессов.

Однако, несмотря на положительную оценку диссертации в целом, считаю необходимым сделать следующие **замечания**.

1. Экспериментальная часть работы слишком перегружена литературными данными по физико-химическим свойствам исходных веществ и реагентов, методам их очистки (стр. 39-43), фактически с ссылкой на 2 литературных источника (139, 140), приведены даже каталожные номера производителей. Данная информация общеизвестна и доступна, приведение справочной информации в таком объеме в диссертации представляется нецелесообразным.

2. В обзоре литературы (стр. 25) для аргументации постановки конкретной задачи по изучению аминолиза этиленкарбоната без использования катализатора, на мой взгляд, недостаточно освещены известные литературные данные, автор указывает лишь на известные противоречия. Хотя именно в этом разделе и необходимо было бы осветить, в чем эти противоречия заключаются.

3. Использование различных терминов затрудняет восприятие представленной информации и не дает четкого и однозначного представления о структуре описываемых соединений (алкилкарбаматы, карбаматы, O-алкил-N-алкилкарбаматы, незамещенные карбаматы и т.п., например стр. 25-27).

4. Представляется целесообразным приводить синтетические методики в одном стиле, например по аналогии с представлением в научных журналах, без использования лишних или некорректных подробностей, повторов, или, наоборот, с указанием конкретных условий процесса. Например: «после чего хлористый метилен отгоняют в вакууме водоструйного насоса на роторно-пленочном испарителе», «Массу продукта определяют путем вычета массы пустого приемника», «количество введенного амина определяют по разности веса пробирки с *n*-бутиламином до и после отбора определенного объема для реакции» и т.п. Наличие многочисленных повторов методов анализа ЯМР и ВЭЖХ также представляется нецелесообразным. Тем более не стоит подробно приводить это в каждой методике, указывая тип хроматографа и колонки, особенно в разделе обсуждения результатов (например, стр. 67, 98 и т.д.), учитывая, что все они уже приведены во введении к экспериментальной части и являются общими для большинства методик. Аналогичным образом было бы правильным объединить часть методик и привести общую, например для разделов 2.5.3 и 2.5.4.

5. Автору не стоило повторять выводы, приведенные в обзоре литературы, во введении к обсуждению результатов (стр. 63-64). Цели и задачи поставленного исследования и так вполне ясны и понятны, а недостатки используемых методов уже были рассмотрены ранее.

6. В диссертации зачастую используются не вполне корректные выражения, например: «скорость реагирования», «время исчерпывающего реагирования» (стр. 68) и т.п.

7. Некоторые пояснения к рисункам не вполне корректно отображают то, что на них изображено. Например, на рисунке 3.1 приведено изменение площади пика N-*n*-бутил-N'-(4-хлорфенил)мочевины от времени взаимодействия *n*-бутиламина с 4-хлорфенилизоцианатом по пробоподготовке, описанной в 2.6.1.1, в то время как в пояснении написано, что «для определения времени реакции изоцианата с каждым конкретным амином ... получены графики, отражающие эти зависимости (Рисунок 3.1)». На рисунке 3.1 приведена только одна зависимость. Кроме того, экспериментальные точки значений площади пика от времени остаются

неизменными после 1 минуты в приведенном временном интервале. О каком удобстве идет речь при принятии времени обработки, равном 5 минутам?

8. При обсуждении кинетики и механизма реакции аминов с этиленкарбонатом автор указывает, что на хроматограмме ВЭЖХ образование пика, соответствующего N-бензилэтаноламину не наблюдалось. А какова чувствительность данного метода по N-бензилэтаноламину при выбранной длине волны?

9. Некоторые заключения автора, приведенные на странице 107-108, и так хорошо известны. Не стоит объяснять, например, что «в данном случае изменение скорости реакции связано с изменением нуклеофильности алкоксид-иона» и тут же приводить глубокое объяснение этого факта, опираясь на литературные данные.

10. Достаточно неоднозначным является переход автора к технологической части. Условия проведения экспериментов для лабораторной установки существенно отличаются от прогнозируемых и приведенных в предыдущих разделах, причем сам автор говорит об ожидаемых отличиях получаемых данных от прогнозируемых. Проведя в непрерывном режиме синтез O-2-гидроксиэтил-N-*n*-бутилкарбамата, автору, на мой взгляд, преждевременно сразу рекомендовать данный процесс к промышленному применению для синтеза широкого спектра O-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов. Аналогичное замечание полностью относится и к процессу термоллиза N-*n*-бутилкарбамата.

11. Абсолютно лишняя информация приведена на стр. 129-130, на которых автор приводит схемы получения товарных продуктов на основе N-*n*-бутилизотиоцианата. Если автор и хотел показать широту практического использования N-*n*-бутилизотиоцианата, то сделать это было необходимо явно не в технологической части работы.

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии алифатических карбаматов и изоцианатов, и носят, в целом, оформительский характер.

Работа прошла требуемую апробацию – 2 доклада на научных молодежных конференциях с международным участием. По результатам работы опубликовано 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание представленной диссертации. Содержание работы соответствует заявленной специальности.

Заключение. Анализ материалов диссертационной работы Гордеева Дмитрия Алексеевича «Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04, является

законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. По актуальности, степени обоснованности положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, научной новизне и практической значимости, достоверности результатов и уровню решения поставленных задач удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и полностью соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842), а ее автор, Гордеев Дмитрий Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент –
доктор химических наук, начальник
управления научных исследований
и инновационных разработок
ФГУП «ГосНИИОХТ»

А.В.Куткин

Государственный научный центр Российской Федерации, федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»).

111024, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 23.

Телефон (495) 673 75 30, факс (495) 673 22 18

E-mail: dir@gosniiocht.ru

Личную подпись доктора химических наук, начальника управления научных исследований и инновационных разработок ФГУП «ГосНИИОХТ» Куткина Александра Валерьевича заверяю.

Ученый секретарь

ФГУП «ГосНИИОХТ», к.т.н.

Т.А.Высоцкая



18.08.2017