

## 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 посвящена разработке новых препаративных методов получения органических карбаматов и изоцианатов алифатического ряда. Автор развивает идеологию «бесфосгенных» способов синтеза указанных соединений, что отвечает современным требованиям безотходности, экологической и технологической безопасности. В этой связи актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений. Она подтверждается также тем, что разрабатываемые процессы позволяют синтезировать органические соединения, представляющие, несомненно, теоретический и прикладной интерес, исходя из многотоннажного сырья – этиленкарбоната.

На мой взгляд, выбранный автором подход весьма перспективен и обладает большим синтетическим потенциалом. Этиленкарбонат, в отличие от нециклических карбонатов, достаточно легко может быть получен из окиси этилена – доступного продукта основного органического синтеза. Аминолиз этиленкарбоната алифатическими аминами дает О-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматы. Последние непосредственным термолизом могут быть превращены в изоцианаты или переэтерифицированы в другие карбаматы. Это принципиально отличается от классического способа получения изоцианатов и карбаматов, который осуществляется через фосген. Весьма актуальной частью работы является также изучение кинетических закономерностей и механизма превращений, что позволяет выработать осознанные подходы дизайну рассматриваемых процессов.

Научная новизна представленной работы заключается в детальном исследовании кинетики аминолиза этиленкарбоната и переэтерификации образующихся О-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов. Надежно показано, что

аминолиз этиленкарбоната развивается по каталитическому и автокаталитическому маршрутам, катализатором которых служит исходный амин или продукт реакции, тогда как вклад некаталитического взаимодействия пренебрежимо мал. С точки зрения механизма автор рационально объясняет этот факт формированием самоассоциатов алкиламинов и их гетероассоциатов с продуктом. Также подробно изучены кинетика и механизм реакции переэтерификации О-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов, определены активационные параметры этой реакции.

Практическая значимость работы в первую очередь определяется разработкой метода синтеза О-гидроксиэтил-N-бутилкарбамата вполне пригодного для масштабирования. Реакция осуществляется в проточном реакторе вытеснения непрерывного действия с конверсией сырья свыше 97%. Причем для предварительной оценки конверсии автор использовал найденные ранее для batch-реактора константы скоростей, что дало вполне удовлетворительное совпадение с экспериментом. Также в непрерывном режиме отработано термическое разложение карбаматов с образованием изоцианатов. Показано, что для предотвращения образования побочных продуктов эта реакция должна осуществляться в газовой фазе. Следует отметить, что существенным доводом в пользу возможности реализации результатов работы на практике является доступность сырья – этиленкарбоната, производимого, в том числе, в РФ.

В структурном отношении диссертационная работа Гордеева Д.А. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 4 разделов обсуждения результатов, технологической части, выводов и списка цитируемой литературы из 194-х источников. Материал изложен на 150 печатных страницах, включая 41 таблицу и 21 рисунок.

Во введении обозначена актуальность исследования и его задачи, направленные на изучение количественных закономерностей реакций аминолиза этиленкарбоната, переэтерификации и термолиза образующихся карбаматов, проверке применимости разрабатываемых подходов к синтезу широкого ряда соединений.

В литературном обзоре обсуждены различные методы синтеза органических карбаматов: фосгенные и бесфосгенные, рассмотрены данные по кинетике аминолита карбонатов и известные методы получения изоцианатов пиролизом карбаматов, что позволяет диссертанту определить подходы к решению поставленных задач.

В экспериментальной и технологических частях подробно описаны методики исследований, использованное оборудование и конструкции лабораторных установок. Ввиду специфики изучаемых соединений аналитический контроль потребовал разработки специальных методов дериватизации, а при выполнении экспериментов применены оригинальные технические решения. Все это характеризует высокий уровень диссертанта как экспериментатора.

В главе «обсуждение результатов» проводится анализ кинетических закономерностей аминолита этиленкарбоната различными аминами и переэтерификации О-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов спиртами. Обсуждаются вероятные механизмы реакций. Заслуживает положительной оценки проведение кинетических исследований в довольно большом ряду органических растворителей и субстратов. Это не только расширяет феноменологическую базу, но и позволяет, используя корреляцию с эмпирическими параметрами, получить дополнительные подтверждения гипотез о реакционном механизме.

В технологической части с учетом кинетических исследований проведена апробация синтеза О-гидроксиэтил-N-бутилкарбамата, а также исследовано его термическое разложение с образованием бутилизоцианата. Синтез осуществлялся с использованием реакторов непрерывного действия. По существу, показана принципиальная промышленная применимость «бесфосгенного» способа синтеза изоцианатов из этиленкарбоната через промежуточные О-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматы.

По оформлению и содержанию диссертации есть несколько замечаний и вопросов.

1. На стр. 15 в качестве примера приведен синтез 5-фторурацил-1-карбоксамиды – замещенной мочевины. Но это не соответствует тематике

- соответствующего раздела, в названии которого карбамиды не упоминаются.
2. Стр. 21. На мой взгляд, неправильно говорить: «*Повышение нуклеофильности исходного амина может быть достигнуто... за счет образования карбамата...*». В этом случае повышается не нуклеофильность амина, а образуется совсем другое соединение.
  3. Формально уравнение 1.33 не соответствует схеме 1.32. Если между стадией с  $k_1/k_2$  и стадией с  $k_4$  есть необратимая стадия, то  $k_4$  не войдет в кинетическое уравнение.
  4. На стр. 48 используется термин «*время удержания*», а речь идет о времени пребывания.
  5. Стр. 66. Видимо речь идет о взаимодействии алкиламина не с *этиленгликолем*, а с *этиленкарбонатом*.
  6. Стр.124. «*Газ-носитель позволяет уменьшить парциальное давление карбамата...*». Замечу, что парциальное давление определяется температурой. Видимо имеется в виду, что газ-носитель облегчает испарение за счет уноса паровой фазы со своим потоком.
  7. Стр. 119. Конверсия в синтезе О-гидроксиэтил-N-бутил-карбамата составляет до 97 %. Однако о селективности реакции нигде не сообщается, тем более что возможно последующее взаимодействие продукта реакции с исходным этиленкарбонатом.
  8. Кинетические эксперименты разделов 3.2.1.1 и 3.2.1.2 позволяют вычислить по начальным скоростям эффективные константы каталитического и автокаталитического маршрутов аминолита. Было бы интересно рассчитать эти константы и сопоставить со значениями, полученными в разделе 3.2.1.2 по временно'й кинетической модели.

Сделанные замечания несколько не затрагивают основные положения диссертации и выводы автора. В целом рецензируемая работа производит благоприятное впечатление хорошим уровнем эксперимента, его объемом, новизной и практической значимостью. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Диссертация Гордеева Д.А. является вполне законченным квалификационным исследованием в области технологии органических веществ, в которой решена практически важная задача по разработке бесфосгенных методов синтеза алифатических карбаматов и изоцианатов. В этой связи диссертация в полной мере соответствует паспорту специальности 05.17.04 – технология органических веществ по п. 1. “Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников” и по п. 2. “Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности”.

В свете сказанного считаю, что по объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Дмитрия Алексеевича Гордеева удовлетворяет требованиям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

10.08.2017

Официальный оппонент  
заведующий лабораторией оксопродуктов  
ООО «РН-ЦИР»,  
кандидат химических наук,  
02.00.04 – Физическая химия

Ю.Г. Носков

Подпись Ю.Г. Носкова заверяю  
Начальник Сектора по персоналу и  
социальным программам ООО «РН-ЦИР»

К.В. Соловых

Контактные данные:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 55/1, стр. 2.  
ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»)).  
Тел.: (495) 730-61-01, доб. 259, e-mail: NoskovYG@rn-rdc.ru