

**Отзыв официального оппонента
Иловайского Алексея Игоревича**

На диссертацию Черепановой Анны Дмитриевны
«Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров
жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертационная работа А.Д. Черепановой посвящена новым путям использования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), составляющих основу биодизеля. Производство биодизеля как экологически безопасного возобновляемого источника энергии растет во всем мире; исследования в этой области ведутся и в России. В настоящее время биодизель применяется в основном в качестве топлива, однако он является перспективным сырьем для ряда ценных продуктов. В частности, эпоксицированные производные МЭЖК уже зарекомендовали себя в качестве экологически безопасных пластификаторов и стабилизаторов поливинилхлорида, как замена токсичным и устойчивым к биоразложению эфирам фталевых кислот, а также они могут быть использованы в качестве мономеров для эпоксидных смол или промежуточных продуктов для получения полиолов, необходимых для производства полиуретанов. Существующие технологии эпоксицирования основаны на использовании надкислот и связаны с образованием большого количества кислотных стоков. Таким образом, разработка экологически безопасных процессов, направленных на получение востребованных на рынке биodeградируемых материалов является весьма актуальной и практически значимой проблемой.

Рецензируемая диссертация построена традиционным образом: состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 204 страницах машинописного текста, список цитируемой литературы включает 161 наименование.

В первой главе приведен анализ литературных данных по некаталитическому и каталитическому окислению жиров и их производных, включая реакции эпоксицирования; на основе проведенного анализа поставлены цели научного исследования. Представленный обзор логически связан с диссертационным исследованием.

Главы со второй по четвертую посвящены методикам проведения реакций и анализа реакционных смесей, установлению закономерностей окисления МЭЖК кислородом воздуха и практическому применению продуктов окисления. Следует отметить, что кислород воздуха является самым простым и дешевым окислителем, поэтому окислительные системы на его основе привлекают постоянное внимание исследователей. Успешное применение кислорода воздуха для некаталитического и каталитического окисления МЭЖК является несомненной находкой диссертанта.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в применении кислорода воздуха в качестве единственного эпоксицирующего

агента для получения эпоксицированных производных жирных кислот. Автором выявлены и подробно описаны кинетические закономерности аэробного окисления МЭЖК, состав и характеристика образующихся продуктов. Впервые разработана математическая модель, адекватно описывающая пути протекания процесса окисления в смеси метиловых эфиров жирных кислот при их радикальном окислении кислородом воздуха. Впервые проанализированы пластифицирующие свойства продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха.

Практическая значимость работы состоит в получении новых перспективных экологически безопасных биоразлагаемых пластификаторов поливинилхлорида, которые сопоставимы по своим качествам с применяемыми в настоящее время фталатами. Разработанные методы используют возобновляемое растительное сырье и соответствуют концепции «зеленой химии».

Диссертантом в ходе работы использованы современные физико-химические методы анализа, включающие газо-жидкостную хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопию; предложенная математическая модель окисления МЭЖК кислородом воздуха подтверждена хорошим соответствием расчетных и экспериментальных данных, поэтому достоверность основных полученных результатов не вызывает сомнений.

Основное содержание диссертации отражено в двух статьях из перечня ВАК, четырех статьях в сборнике «Успехи в химии и химической технологии», двенадцати тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях, получен один патент РФ на изобретение.

Таким образом, на основании анализа содержания диссертации и публикаций автора можно заключить, что цель работы автором достигнута, а представленные в работе научные выводы и рекомендации являются обоснованными.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Из текста диссертации не всегда понятно, какими методами в каждом конкретном случае получены данные по составу смеси. Автор использует несколько методов анализа, и работа бы только выиграла от полноценного описания анализа реакционных смесей с упоминанием в каждом случае конкретных используемых методов.

2. На рис. 3.6 наблюдается отсутствие конверсии оливкового масла за первые два часа, а на рис. 3.1Б конверсия за это время составляет не менее 10%.

Аналогично, исходя из логики исследования, содержание побочных продуктов в реакционной смеси должно постоянно возрастать, однако наблюдаются провалы на рис. 3.23Б (с. 103), 3.27А (с. 108).

Если эти нестыковки связаны с погрешностью измерений, имело бы смысл добиваться полной сходимости результатов.

3. В ряде случаев наблюдаются скачкообразные изменения процентного состава смесей в районе 6-8 часов. Например, рис. 3.2 (стр.76), рис. 3.4 (стр.79), 3.5 (стр. 80), 3.7 А,Б,Г (стр. 84), 3.47 (с.132). Не связано ли это с остановкой процесса на ночь, при которой в реакционной смеси продолжают идти окислительные процессы? Оценивалось ли влияние прерывания процесса на ночь на состав реакционной смеси?

4. Сложность сопоставления результатов в ряде случаев. Например, на стр. 95 содержатся данные при конверсии МЭЖК 80%, на стр. 98 – 85%, на стр. 111 – 60%, на стр. 112 – при полной конверсии, на стр. 89-90, 101 – конверсия не указана.

5. Стр. 95-97: три страницы текста посвящено анализу продуктов, которые в сумме составляют 1% реакционной смеси, однако в тексте диссертации не указано, чему соответствуют пики высокой интенсивности на рис. 3.16 (стр. 95).

6. Стр. 117: каким образом определялась «достаточная вероятность (60%)» принадлежности продуктов к трем карбоновым кислотам?

7. С. 138-139: неудачная формулировка - «константы скоростей расщепления эфиров с разной степенью ненасыщенности (k_1 и k_2 , соответственно) оказались равными». Фактически, полученные данные свидетельствуют о том, что константа k_1 одинакова для всех эфиров, и константа k_2 одинакова для всех эфиров, но между собой они не равны.

8. Недостаточное внимание уделено такому ценному методу анализа, как ЯМР-спектроскопия. На приведенных в диссертации спектрах протонного магнитного резонанса отсутствуют интегралы, которые могли бы помочь с установлением количественного состава смеси. Например, на рис. 3.10 (стр. 90) видно, что в окисленной смеси триплет 2.3 м.д., соответствующий $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ -группе, имеет гораздо большую интенсивность, чем в исходной смеси (рис. 3.9), что свидетельствует об увеличении количества карбоновых кислот и их эфиров в окисленной смеси, но в отсутствие интегралов количественная оценка методом ЯМР-спектроскопии оказывается невозможной. Для количественного анализа можно было бы также использовать ЯМР с внутренним стандартом.

9. В тексте присутствуют неточности.

На стр. 21 на схеме не внутри, а межмолекулярная реакция.

На стр. 24 на схеме нет сопряженного диенового фрагмента, а циклический протон мезитилена не относится к двойной связи.

На стр. 112: 6.83 мин. на рис. 3.31 относится не к пику, а к началу времени выхода продуктов, а пик 6.64 мин. на рис. 3.32 относится к кислоте, а не к ее эфиру.

На стр. 160: давление 3-50 мм Hg – это не глубокий вакуум.

10. Небрежность в оформлении литературы. Первая ссылка в диссертации имеет номер 75, потом идут номера 142-144, 1,2, 145 и т.д.

Одни и те же журналы в списке литературы фигурируют то в виде полного названия, то в виде аббревиатур.

11. В списке опубликованных работ в автореферате из 22 публикаций 3 напрямую не относятся к теме диссертационного исследования.

Несмотря на перечисленные замечания, ценность основных результатов и выводов диссертации не вызывает сомнений. Диссертация представляет собой цельную научно-исследовательскую работу. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости диссертация соответствует пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года и паспорту специальности 05.17.04, а ее автор, Черепанова Анна Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук

по специальности 02.00.03 – Органическая химия,

старший научный сотрудник

Лаборатория исследования гомолитических реакций (№13)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского

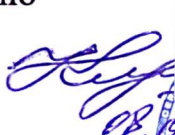
Российской академии наук (ИОХ РАН)



Иловайский А.И.

Подпись А. И. Иловайского заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН



к.х.н. И. К. Коршевец

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 47;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН)

Телефон: +7(903) 625-84-93

E-mail: ilov@ioc.ac.ru

