

ОТЗЫВ

официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук на диссертацию Ахмадуллина Рената Маратовича «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Наверное, сложно спорить с утверждением, что развитие человечества и прогресс земной цивилизации главным образом базируется на знаниях, добываемых преимущественно как результат фундаментальных научных исследований, в основе которых лежит элементарное человеческое любопытство. Вместе с тем, абсолютно понятно, что фундаментальные знания сами по себе не способны накормить и обогреть голодных, а понимание квантовой запутанности вряд ли чем-то поможет нуждающемуся в крыше над головой.

Прикладные исследования являются тем самым мостиком, благодаря которому открытия, совершённые в рамках фундаментальных экспериментов, становятся на службу человечеству. Сейчас наступает ренессанс прикладных исследований в области химического синтеза, поскольку в силу различных обстоятельств были утеряны компетенции, имеющие отношение к получению как важных промышленных продуктов, так и остро необходимых продуктов малотоннажной химии.

Ограничение доступа к коммерческим технологиям западных компаний, невозможность, или экономическая нецелесообразность приобретения их готовой продукции оказали положительный эффект на развитие отечественных технологических решений.

Фенольные производные являются одним из краеугольных камней современной химической промышленности, помимо этого, они находят массу биотехнологических применений. Без фенольных производных невозможно производство ряда полимеров, огромного количества красителей, антипиренов, они востребованы как стабилизаторы полимеров и антиоксиданты в пищевой промышленности. На основе полихинонов создаются эффективные ионные катализаторы.

Безусловно, что тема создания технологических цепочек, способных обеспечить эффективное импортонезависимое производство 4,4'-бифенола, его стерически экранированных прекурсоров, а также полифенольных производных назрела уже давно.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите Р. М. Ахмадуллиным, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Р. М. Ахмадуллина написана по традиционному плану, она изложена на 435 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора (главы 1 и 2), обсуждения результатов (главы 3-5), экспериментальной части (глава 6), заключения, списка использованных сокращений,

списка цитируемой литературы (460 наименований) и трёх приложений. Диссертация включает 75 таблиц и 124 рисунка.

Во *введении* автор с необходимой скрупулёзностью приводит обоснование актуальности темы и целей, а также основных задач и практической значимости диссертационной работы, сообщает сведения о личном вкладе. Дополнительно излагаются требуемые данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе 1* (литературный обзор) проводится подробный и грамотный анализ данных из литературных источников о современных направлениях исследований и технологиях в области синтеза 4,4'-бифенола, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона. Рассмотрены особенности основных методов синтеза, а также структурные характеристики, физико-химические и стабилизирующие свойства – 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона – в составе полимерных материалов.

Глава 2 (литературный обзор) посвящена рассмотрению механизмов и особенностей олигомеризации хинонсодержащих соединений, под действием факторов среды и влияния природы реагентов. Приведен анализ антиоксидантных свойств получаемых олигомеров, а также данные по каталитической активности металлсодержащих олигогидрохинонов, в том числе обращается внимание на их потенциал как многофункциональных реагентов.

В *главе 3* (обсуждение результатов) автор логично излагает фактические подробности разработки новых гетерогенных катализаторов, а также суммирует результаты оптимизации условий синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила (ТТББФ) и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона (ТТБДФХ). Представлены убедительные расчёты материального баланса по стадиям синтеза: ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4'-бифенол. Рассмотрены пути интенсификации процессов и повышения селективности.

Глава 4 (обсуждение результатов) представляет вниманию читателя новый подход к олигомеризации хинонов, основанный на их дегидрировании с участием 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона (ТТБДФХ) и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-стильбенхинона (ТТБСХ). Акцентируется влияние взаимодействия воды с ТТБДФХ: в присутствии воды восстановление хинона двухатомными фенолами ускоряется, поскольку она служит дополнительным донорным источником водорода. В подробностях описаны синтез и характеристика новых олигокатехолатов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), включая их структурный и фазовый анализ.

В *главе 5* (обсуждение результатов) диссертант приводит подробный анализ возможностей практического применения синтезированных олигохинонов и олигокатехолатов металлов переменной валентности. Рассмотрены три основных направления: каталитическое окисление меркаптидов, промышленная демеркаптанизация СУГ, а также модификация полимерных материалов для повышения

их термо- и радиационной стойкости.

В главе 6 (экспериментальная часть) Р. М. Ахмадуллин обстоятельно и тщательно излагает подробности применённых методик синтеза, условий проведения реакций, а также особенности использования в работе аналитических методов. Представлены данные по структурным, фазовым и элементным характеристикам полученных веществ, а также параметры испытаний их каталитической и стабилизирующей активности. Перечислены особенности проведения экспериментов, детали, касающиеся тонкостей выделения и характеристики полученных производных.

В приложениях А, Б и В автор предоставил копии паспортов безопасности масштабированных продуктов, документов о государственной регистрации предоставления прав на интеллектуальную собственность, а также актов внедрения.

Следует отметить, что автор очень грамотно и профессионально спланировал концепцию и идеологическую основу квалификационной работы. Диссертация выполнена на высоком экспериментальном, теоретическом и техническом уровне, Р. М. Ахмадуллин в процессе организации эксперимента и проведения практической работы обнаружил всестороннее и глубокое понимание сущности стоящих перед ним задач и применил системность в выборе и практической реализации подходов к их решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить основные результаты, подчёркивающие её новизну:

- Установлено, что двухатомные фенолы эффективно дегидрируются 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохиноном (ТТБДФХ) с образованием соответствующих бензохинонов и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила (ТТББФ) с выходом, близким к количественному. Показано, что в присутствии воды скорость процесса возрастает за счёт протекания параллельной реакции восстановления ТТБДФХ водой с образованием ТТББФ. Полученные результаты дополняют представления о механизмах взаимодействия воды с хиноидными системами и подтверждают роль хинонов как эффективных акцепторов атомов водорода. О дегидрирующей роли ТТБДФХ было известно ранее, новизна работы заключается в том, что диссертанту удалось подобрать условия, приближающие выход к количественному. Механизм влияния воды на этот процесс также представлен впервые.
- Сформулированы принципы формирования состава гетерогенного водно-щелочного катализатора (КОФ), заключающиеся в целенаправленном введении в систему кислородсодержащих сероорганических соединений, способных повышать основность и межфазный перенос, стабилизировать активные кислородные формы и обеспечивать устойчивое существование каталитически активных центров, что приводит к повышению активности, селективности (до 96%) и стабильности катализатора.
- Разработана и обоснована концепция структурного конструирования гетерогенных щелочных катализаторов на основе твёрдого гидроксида натрия и оксидов титана и кобальта, заключающаяся в поэтапном формировании каркасной структуры,

введении каталитического компонента и создании гидрофобного слоя для получения пространственно организованной поверхности с оптимальными условиями протекания процессов окисления и дегидрирования. Показано, что такая организация поверхности обеспечивает высокую активность и селективность в реакциях окисления и дегидрирования стерически затруднённых фенолов, позволяя достигать выходы целевых продуктов 99.3 %.

- Предложен метод синтеза олигокатехолатов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), основанный на олигомеризации катехолатов с последующим получением олигокатехолата натрия (ОПК-Na) и проведением катионного обмена с неорганическими солями соответствующих двухвалентных металлов. Полученные соединения представляют собой новый класс каталитических систем, активность которых в реакциях окисления меркаптанов сопоставима с активностью промышленных фталоцианиновых систем.
- Установлен механизм жидкофазного окисления меркаптидов натрия кислородом в присутствии гетерогенного катализатора на основе олигокатехолата меди, нанесённого на полиэтилен высокой плотности (ОПК-Cu/ПЭВП), заключающийся в окислительно-восстановительном переходе медьсодержащих центров. На основании кинетических исследований предложено общее кинетическое уравнение реакции, отражающее многостадийный характер процесса и ключевую роль катализатора в управлении скоростью окисления. Показано, что лимитирующей стадией является отщепление изопропилтиолатного радикала от металлокомплекса.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, характер реализации экспериментальных процедур, выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

Практическая значимость работы заключается прежде всего в том, что представленные результаты могут быть использованы при организации малотоннажных и более крупных производств, нацеленных на получение функционализированных производных фенолов и пирокатехинов, востребованных производителями катализаторов, красителей, фармакологических препаратов, пестицидов и прекурсоров для молекулярной электроники. Дополнительным подтверждением прикладной направленности работы являются разработанные технологические решения, наработка опытных партий продуктов, внедрение каталитических систем и патентная защита полученных результатов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается значительным объёмом экспериментального материала, корректным применением комплекса современных физико-химических методов исследования и детальным описанием условий проведения экспериментов. Для синтезированных соединений приведены данные структурного, фазового и элементного анализа, результаты кинетических исследований, а также испытаний каталитической и стабилизирующей

активности. Сделанные выводы согласуются с совокупностью полученных экспериментальных данных и литературными сведениями. Дополнительным подтверждением практической состоятельности результатов служат масштабирование разработанных процессов, получение опытных партий целевых продуктов, акты внедрения, публикация основных результатов в рецензируемых изданиях и получение трёх патентов РФ.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о закономерностях редокс-превращений хинон-фенольных систем и механизмах каталитических процессов с участием производных хинона. Установлено влияние воды на восстановление ТТБДФХ двухатомными фенолами и показана роль хинонов как эффективных акцепторов атомов водорода. Сформулированы принципы формирования состава катализатора КОФ и структурного конструирования гетерогенных щелочных каталитических систем. Для окисления меркаптидов натрия кислородом в присутствии ОПК-Cu/ПЭВП предложен механизм процесса и общее кинетическое уравнение, определена лимитирующая стадия. Полученные результаты создают научную основу для направленного конструирования катализаторов и многофункциональных хинон- и катехолатсодержащих систем.

Следует также отметить убедительное, логичное и последовательное изложение диссертационной работы. Особое внимание хочется обратить на грамотное как с литературной точки зрения, так и в смысле научной терминологии представление материалов диссертации.

По работе у оппонента есть следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Оппонент не может согласиться с формулировкой п. 3 в определении основных задач, решаемых в ходе диссертационной работы. Диссертант предполагает «Разработать технологию полного восстановления 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона до соответствующего дигидроксибифенила с использованием **хиноидных восстановителей** в мягких условиях, обеспечивая высокий уровень чистоты продукта.» В литературе найдётся немного примеров, когда хиноидная функция выступала в качестве восстановителя. Скорее всего, автор предполагал участие гидрохинона, а также пирокатехина в качестве восстановителя, но, строго говоря, вряд ли их можно отнести к хиноидным соединениям. По той же причине неудачным считаю использование выражения «**хиноидных солей** металлов» на стр. 215.
2. Приятным дополнением к основательно выполненной и неплохо оформленной работе стало бы наличие поясняющих подписей к схемам реакций, которые бы значительно облегчили восприятие информации для читателя. Помимо этого, у диссертанта есть некоторые шероховатости в оформлении нескольких схем в литературном обзоре: например, в схеме 1.2.1.8 на стр. 39 в качестве окислителя вместо PbO_2 указан Pb_2 , а на схему 1.2.1.9 на той же странице автор ссылается при

описании окисления ди-трет-бутил-фенола в хинон с участием металлокомплексов фталоцианинов, при в схеме упоминается только некое перекисное производное, а фталоцианиновые аддукты отсутствуют.

3. На странице 46 литературного обзора автор пишет «Установлено, что соли меди (I) и лития в среде уксусной кислоты и её ангидрида способны окислять ДТБФ до ТТБДФХ [141]». Ни соли меди (I), ни, тем более, соли лития в этой ситуации не являются окислителями. Согласно приведённой литературной ссылке, истинным окислителем в брутто-процессе является атмосферный кислород, а медь (I) выполняет каталитическую функцию, работая в качестве переносчика, промежуточно окисляясь до меди (II).
4. Исследование состава катализатора КОФ проводили методами хромато-масс-спектрометрии и элементного анализа. В связи с этим хочется уточнить два момента: а) каким образом определяли содержание кислорода в катализаторе при проведении элементного анализа; б) проводили ли хромато-масс-спектрометрическое изучение катализатора КОФ, выделенного из реакционной смеси после нескольких рабочих циклов?
5. Хочется уточнить, каким образом производили диспергирование гидроксида натрия в углеводородах при приготовлении катализатора КГЦ? Избавлялись ли перед этим от гидратной плёнки на его поверхности?
6. В таблице 3.2.2.3 диссертант приводит данные по изучению элементного состава поверхностного слоя катализатора КГЦТi. Может ли диссертант пояснить значительный разброс данных по элементному составу в разных образцах и почему в образце 1 такое значительное содержание кремния? Аналогичные вопросы возникают и по данным, приведённым в таблице 3.2.3.1, где в разных образцах содержание углерода и кобальта различается более, чем на порядок.
7. Обосновывая ускоряющее влияние ТТБДФХ на окисление ДТБФ, автор ссылается на данные, опубликованные в достаточно старых работах (1957, 1962 и 1996 годов). Возможно, что проведение квантово-химических расчётов сделало бы эти аргументы более убедительными.
8. При описании редокс-процессов, реализуемых при окислении фенолов, автор использует схемы 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3, 3.5.4, 3.5.9. Общим недостатком всех этих схем является нарушенный зарядовый баланс.
9. Почему на ^1H ЯМР спектре 3.6.2 отсутствует сигнал 7.26 м.д. от примеси недегтерированного хлороформа и каким образом в этом случае осуществляли привязку химического сдвига в спектре? При обсуждении этого спектра в тексте автор пишет, что «сигнал в области 7.26 м.д. относится к ароматическим протонам молекулы». Во-первых, эти данные расходятся с цифрами, которые можно рассмотреть на рис. 3.6.2, а, во-вторых, на 7.26 м.д. должен находиться сигнал от растворителя.
10. При описании спектров ЭПР автор указывает, что «Результаты указывают на то, что в процессе восстановления ТТБДФХ формируется олигомерный продукт с

делокализованной электронной системой, наличие которой свидетельствует о присутствии парамагнитных центров.» Наличие делокализованной электронной системы не связано с присутствием парамагнитных центров.

11. При изучении олигокатехолатов металлов диссертант, в основном, опирается данные порошковой дифрактометрии, вместе с тем, для исследования олигокатехолатов меди и кобальта весьма информативным было бы применение спектроскопии ЭПР, тем более что по диоксоленовым производным обоих металлов в литературных источниках накоплена обширная база данных ЭПР спектров.
12. К сожалению, диссертант при оформлении списка процитированной литературы проявил некоторую небрежность: для ряда источников обнаружены неточности в перечислении авторов и в указании заглавия публикаций.
13. Несмотря на корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений: а) На стр. 39 встречаются слова «эфира трёхфтористого бора» вместо «эфирата трёхфтористого бора». б) На стр 113-114 написано «реакции восстановления по Вольфу-Кишнеру» вместо «Кишнеру»; и т.д.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Абсолютное большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и информации, имеющейся в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в семнадцати рецензируемых статьях, десять из которых опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, семь статей – в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus и входящих в «Белый список» Минобрнауки РФ, а также представлены в материалах девяти Российских и международных конференций. По результатам работы получено три патента РФ.

Выполненное Р. М. Ахмадуллинским исследование соответствует паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ по формуле и областям исследования (п.п. 1, 4, 5).

В целом, диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы промышленной органической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, что подтверждается успешной разработкой каталитической технологии получения и наработкой опытных партий 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4'-бифенола. Также подтверждены стабилизирующие свойства олигохинонов при стабилизации полифениленсульфида и полипропилена. Впервые внедрен в ряде производств катализатор на основе олигокатехолата меди в технологии демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов. Перечисленные соединения

имеют потенциальное применение для создания катализаторов, стабилизаторов полимеров, функционализированных о-хинонов и пирокатехинов, красителей, фармпрепаратов, пестицидов, а также могут быть задействованы при производстве элементов молекулярной электроники.

Считаю, что диссертация Р. М. Ахмадуллина «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение», удовлетворяет п.9 требований «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), предъявляемых к докторским диссертациям, а её автор, Ахмадуллин Ренат Маратович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия,
02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)
ведущий научный сотрудник лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами
Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук



Куропатов Вячеслав Александрович
25 августа 2026 г.

Подпись Вячеслава Александровича Куропатова заверяю,
учёный секретарь ИМХ РАН,

К.Х.Н.

603952, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН),
Электронная почта: viach@iomc.ras.ru
Тел: +7 831 462-7709

К. Г. Шальнова

Вход. № 05-9109
« 07 » 09 2026 г.
подпись