

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. (499) 137-29-44

Телефакс (499) 135-53-28

E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru

<http://zioc.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,

ИНН/КПП 7736029435/773601001

31.05.2022 № 12104 - 47/8/н у.с.

На № _____

Г

Г

В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Охлобыстина Андрея Олеговича
«Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению
органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного
сырья сероводорода и тиолов», представленной на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты
химических технологий

Проблема обессеривания углеводородного сырья для получения
топлива высокого качества, а также рациональное использование
выделенных сернистых соединений определяет перспективность и
актуальность диссертационной работы Охлобыстина А.О. Симбиоз
технологических и химических подходов при создании безотходного
процесса, включающего извлечение токсичных сероводорода и тиолов из
углеводородного топлива и, получение на их основе ценных органических

соединений серы, представляет новое *научное направление*, которое успешно развито в диссертационной работе А.О. Охлобыстина.

Работа органично делится на два больших блока. Первый блок связан с разработкой новых экологически безопасных условий удаления сероводорода и тиолов с применением экстракции токсикантов ионными жидкостями, а также адсорбционных методов с применением оксидов кремния и алюминия, модифицированных карбоксилатами металлов. Несомненным преимуществом предлагаемых подходов является проведение их в мягких условиях (20°C - 25°C и атмосферное давление) с получением на выходе углеводородного топлива, отвечающего нормативным показателям. Второй большой блок исследований связан с использованием отходов одной технологии (обессеривания) в качестве сырья для другой – синтеза органических соединений серы с применением инструментальных экспресс-методов. Подобный подход является ключевым тезисом, входящим в концепцию «зеленой химии».

Перед диссертантом при написании литературного обзора стояла сложная задача по объединению совершенно разных разделов в единое целое. Диссертант не ставил перед собой задачу по представлению исчерпывающего обзора, затрагивающего и пути развития тех или иных подходов. Важно было показать динамику развития в каждом из двух блоков и проследить связь между ними. В литературном обзоре представлены работы мирового уровня последних лет, из которых следует, что исследования в направлении обессеривания по-прежнему востребованы, особенно большой всплеск работ наблюдается по адсорбционной сероочистке. Второе направление по вовлечению извлеченных сернистых токсикантов в синтез органических соединений серы в литературе в контексте переработки кислых сернистых компонентов углеводородного сырья ранее не рассматривалось. Таким образом, из анализа представленного

литературного обзора следует научная новизна и актуальность намеченных исследований.

Диссертационная работа Охлобыстина А.О. является многогранным междисциплинарным исследованием, органично сочетающим фундаментальные исследования и практическую направленность.

Создано и разработано новое научное направление в области практического использования токсичных сернистых примесей углеводородных топлив с предварительным решением проблемы извлечения этих соединений из углеводородов абсорбцией ионными жидкостями и адсорбцией носителями, которые модифицированы карбоксилатами переходных металлов и комплексами с редокс-активными лигандами. На основе извлеченных сероводорода и низкомолекулярных тиолов диссертантом предложено получение практически ценных соединений.

Исследования, связанные разработкой новых принципов технологии удаления кислых сернистых компонентов, позволяют выделить сероводород и тиолы в неизменном виде, в случае экстракционного извлечения, либо в виде сульфидов переходных металлов при адсорбционной сероочистке. Для экстракции кислых сернистых компонентов углеводородного топлива предложено применение ионных жидкостей, которые не смешиваются с неполярными углеводородами, но хорошо экстрагируют полярные сероводород и тиолы. В работе оптимизированы условия экстракций различными ионными жидкостями, выбран температурный режим и число ступеней экстракции. Проведена экстракционная сероочистка модельных углеводородных смесей и реальных дизельных фракций. Степень очистки от сернистых компонентов составляет 95%, что соответствует нормативным показателям. Принципиальная технологическая схема включает блок синтеза ионной жидкости ($[1\text{-Bu-3MePy}]\text{BF}_4$), многоступенчатый экстрактор

О'Коннеля и вакуумную колонну регенерации. Схема логичная и не вызывает вопросов.

Адсорбционная сероочистка проводилась на модифицированных карбоксилатами переходных металлов и комплексами с редокс-активными лигандами оксидах алюминия и кремния. Подобные модификаторы рассматриваются *впервые*. Данный раздел в диссертации представлен большим объёмом экспериментальных данных. Карбоксилаты переходных металлов представлены солями Cu, Ni, Co, Fe, Zn с ацетатными, пивалатными и малонатными анионами. Своеобразие данных комплексов заключается в их структуре и многоядерности, благодаря чему на поверхности адсорбента создается повышенная концентрация металлоцентров. Для всех комплексов рассмотрены оптимальные условия для создания технологии приготовления модифицированных адсорбентов: концентрация комплексов, условия закрепления на поверхности при воздействии ультразвука, пористость носителя, продолжительность и кратность обработки, температурный режим и другие параметры. Практически для всех комплексов проведено квантово-химическое моделирование, позволившее оценить прочности связей комплексов со структурой носителя, энергию образования конечных продуктов по тепловым эффектам, объяснить большую эффективность пивалатов по сравнению с малонатами, а также преимущественное образование сульфидов даже в случае алкилтиолов и отсутствия влияния природы алкила на данный процесс. В результате адсорбционной сероочистке модельного топлива и бензиновых фракций Охлобыстину А.О. удалось снизить содержание токсичных сернистых компонентов до 3-5 ppm. Для ацетатов переходных металлов адсорбционная способность несколько ниже, что можно объяснить водорастворимостью данных солей и побочно протекающими процессами гидролиза.

Комплексы с редокс-активными лигандами (семихинондииминные комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II), а также семихинониминотиолатные комплексы Ni(II) и Pt(II)) способны к регенерации кислородом воздуха и представляют принципиально *новый тип модификаторов адсорбентов*. Широкое применение данных комплексов пока ограничивает их многоступенчатый синтез.

Как с ионными жидкостями, так и с комплексами переходных металлов в работе были проведены постановочные опыты по обессериванию мазута. Однако высоких результатов достичь не удалось в силу высокой вязкости мазута и низкой растворимости в них карбоксилатов переходных металлов.

Следует особенно выделить глубокое и всестороннее изучение применения современных инструментальных методов в целенаправленной утилизации токсичных компонентов, которые позволяют в мягких энерго- и атомсберегающих условиях получать ценные органические соединения серы.

Электрохимические методы в последние годы становятся все более популярными. Этому способствует возможность замены редокс-реагентов (окислителей и восстановителей) на электрод, а также полная управляемость процессом за счет заданного значения потенциала или значения тока. В представленной работе все эксперименты проводились в потенциостатическом режиме. Управляемость экспериментом хорошо продемонстрирована на изучении механизма окисления сероводородом и алкилтиолов. Показано, что в зависимости от продолжительности электролиза можно получать полисульфаны с различным числом атомов серы в молекуле, а также моно-, ди- и полисульфиды, обладающие антиканцерогенным действием. Проведение электролиза тиолов в присутствии диалкилдисульфидов позволяет получать несимметричные сульфиды с варьированием атомов серы в цепи. Данный прием чрезвычайно интересен и имеет перспективы дальнейшего развития. В диссертационной

работе рассмотрено 6 путей активации кислых сернистых компонентов углеводородного топлива различными электрохимическими приемами. При этом могут образовываться сернистые ион-радикалы, радикалы, анионы, реакционная способность которых во много раз превосходит исходные реагенты. Активированные сероводород и тиолы способны вступать во взаимодействие с широким спектром органических молекул, с которыми без активации они не реагируют. В качестве таких субстратов рассмотрены компоненты углеводородных сред: циклоалканы и ароматические углеводороды. В данном случае все участники реакции извлекаются из углеводородного топлива. Кроме того, показано что в условиях электрохимической активации могут в мягких условиях протекать реакции циклизации (на примере 1,5-дикетонов с окисленным на аноде сероводородом) и рециклизации селена и теллура в шестичленных гетероциклических соединениях на серу. Легко в электрохимических условиях проходят реакции сероводорода с соединениями, содержащими кратную связь – алкенами и циклоалкенами. Изменяя функцию электрода с анодной на катодную можно сероводород и тиолы превращать из электрофильных или радикальных реагентов в нуклеофильные, что убедительно продемонстрировано на примере пространственно-затрудненных пирокатехинов.

Впервые в работе предложено для снижения энергетического барьера электрохимических процессов применение в качестве электромедиаторов генерируемых моноанионных комплексов переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *o*-дитиосемихинолятными редокс-активными лигандами. Механизм доказан с использованием метода циклической вольтамперометрии и ЭПР-спектроскопии. Подобные комплексы устойчивы к сероводороду и тиолам и способны выдерживать большое число циклов.

В работе рассмотрены аналогичные электросинтезы в среде ионных жидкостей. Неоспоримым преимуществом ионных жидкостей является их

высокая устойчивость, широкий рабочий диапазон потенциалов (электрохимическое окно) и возможность проведения электросинтезов без фоновых электролитов за счет собственной высокой электропроводности. Электросинтезы требуют также меньших временных затрат.

В качестве альтернативного синтетического подхода в работе рассматривается метод микроволнового воздействия для перевода реагентов в реакционное состояние путем гомолиза связей. Данный метод отличается аппаратурной доступностью, экологичностью и экономичностью, проведением синтезов в отсутствие растворителей и сокращению времени реакции. В оптимизированных условиях МВО проведены синтезы алициклических, ароматических углеводородов, циклоалкенов, а также фурана и тиофена с участием сероводорода. Варьированием мощности и времени облучения удастся регулировать спектр целевых серосодержащих продуктов.

Все перечисленные выше результаты обладают высокой научной значимостью, которые соответствуют мировому уровню исследований.

Проведенные в диссертационной работе Охлобыстина А.О. исследования имеют также достаточно высокую *практическую значимость*. Получено углеводородное топливо с содержанием токсичных и высоко коррозионно-активных сероводорода и тиолов, отвечающее нормативным показателям, в мягких ресурсо- и энергосберегающих условиях. На основе извлеченных токсикантов предложены эффективные подходы с применением инструментальных методов (электрохимического и микроволнового воздействия) для получения соединений, обладающих биологической активностью – антиоксидантной и СОД-протекторной.

Все полученные результаты следует считать *достоверными*, поскольку в работе для обоснования и доказательства механизма и образования конечных продуктов задействовано большое число современных физико-

химических методов анализа: ИК-, УФ-видимая спектроскопия, ЭПР, ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография с колонками на основе ионных жидкостей, атомно-адсорбционная спектрометрия, электрохимия, рентгеноспектральный микроанализ и др. Кроме того, большинство данных подкреплены квантово-химическими расчетами.

Содержание диссертационной работы отражено в 64 публикациях, включающих одну монографию, 22 статья в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, и 6 патентах на изобретение.

Вместе с тем по работе имеются замечания и вопросы.

1. Целесообразно было в работе провести сравнение двух методов обессеривания между собой по эффективности, а также синтетических, электрохимического и МВО, по выходам целевых продуктов.
2. Какой механизм, внутрисферный или внешнесферный, реализуется в случае активации сероводорода комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами?
3. Логико-информационная модель, представленная в диссертационной работе, демонстрирует связи между всеми рассматриваемыми процессами и ее целесообразно было поместить в автореферат.
4. Для процесса предлагаемой адсорбционной сероочистки не приведено обоснование целесообразности типа применяемого сларри-реактора.
5. Замечания по тексту диссертации. Правильнее было ввести сквозную нумерацию для комплексов с редокс-активными лигандами. На стр. 137 и стр.163-164 одни и те же комплексы идут под разными номерами. На стр. 66 схема типов органических реакций не обозначена номером или подписью. На стр.240 не указан предел измерения концентрации серы методом рентгено-флуоресцентного анализа, что важно при определении остаточных количеств сернистых соединений в углеводородном топливе.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. В связи с этим диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича, посвященная разработке новых методов обессеривания углеводородных продуктов и получению на основе извлеченных сернистых токсикантов органических соединений серы с полезными свойствами, а также разработки научных основ химической технологии, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

Таким образом, диссертация Охлобыстина А.О. «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» обладает научной новизной, практической значимостью, является самостоятельной и завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по получению углеводородного топлива, соответствующего мировым нормативным показателям и органических соединений серы на основе извлеченных сероводорода и тиолов.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, отличающейся научной новизной и практической значимостью; совокупность результатов диссертации Охлобыстина А.О. можно квалифицировать как решение научно и практически значимых задач химической технологии. Диссертационная работа Охлобыстина А.О. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021 г.) и пп. 2.1-2.5 «Положения о

присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», утвержденного Приказом директора ИОХ РАН от 18.01.2022 г. № 11, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований, Охлобыстин А.О. достоин присуждения степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заведующий лабораторией исследования гомолитических

реакций №13 ФГБУН «Института органической

химии им. Н.Д. Зелинского РАН»,

д.х.н., чл.-корр. РАН

А.О. Терентьев
30.05.2022

А.О. Терентьев

Подпись чл.-корр. РАН Терентьева А.О., заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

И.К. Коршевец

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

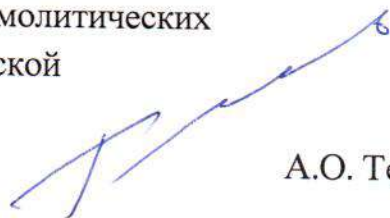
Фамилия Имя Отчество оппонента	Терентьев Александр Олегович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.03 – органическая химия
Ученая степень и отрасль наук	Доктор химических наук, Химия
Ученое звание	Член-корреспондент РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория исследования гомолитических реакций №13
Занимаемая должность	Зав. лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
Телефон	+7 499 137-29-44
Адрес электронной почты	terentev@ioc.ac.ru

Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. / Conjugated nitroxide radicals // Russian Chemical Reviews, 2022, том 91, с. rcr5025.
2. Krylov I.B., Budnikov A.S., Lopat'eva E.R., Segida O.O., Paveliev S.A., Terent'ev A.O. / Electron-deficient N-oxyl radicals – new reagents for selective oxidative functionalization of organic substrates // Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing ([Bristol, UK], England), 2021, том 1942, № 1, с. 012007-012007
3. Mulina Olga M., Doronin Mikhail M., Terent'ev Alexander O. / Electrosynthesis of N-unsubstituted enamino-sulfones from vinyl azides and sodium sulfinates mediated by NH₄I // Tetrahedron Letters, издательство Elsevier BV (Netherlands), 2021, том 64.
4. Krylov Igor B., Lopat'eva Elena R., Subbotina Irina R., Nikishin Gennady I., Yu Bing, Terent'ev Alexander O. / Mixed hetero-/homogeneous TiO₂/N-hydroxyimide photocatalysis in visible-light induced controllable benzylic oxidation by molecular oxygen // Chinese Journal of Catalysis, 2021, том 42, № 10, с. 1700-1711.
5. Mulina Olga M., Doronin Mikhail M., Terent'ev Alexander O. / Mn(OAc)₃-Mediated Sulfonylation of Vinyl Azides Resulting in N-Unsubstituted Enamino-sulfones // ChemistrySelect, 2021, том 6, № 38, с. 10250-10252.

6. Mulina Olga M., Ilovaisky Alexey I., Opatz Till, Terent'ev Alexander O. / Photoredox-catalyzed synthesis of N-unsubstituted enamino-sulfones from vinyl azides and sulfinates // Tetrahedron Letters, издательство Elsevier BV (Netherlands), том 64
7. Ilovaisky A.I., Merkulova V.M., Chernoburov E.I., Shchetinina M.A., Salnikova D.I., Scherbakov A.M., Zavarzin I.V., Terent'ev A.O. Secosteroidal hydrazides: promising scaffolds for anti-breast cancer agents // Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 2021, том 214, с. 106000.
8. Mulina Olga M., Ilovaisky Alexey I., Terent'ev Alexander O. / Sulfenylation of Indoles Mediated by Iodine and Its Compounds // ChemistrySelect, 2021, том 6, № 38, с. 10369-10378.
9. Mulina Olga M., Zhironkina Nataliya V., Paveliev Stanislav A., Demchuk Dmitry V., Terent'ev* Alexander O. / Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated N-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides // Organic Letters, 2020, том 22, № 5, с. 1818-1824.
10. Mulina Olga M., Ilovaisky Alexey I., Parshin Vadim D., Terent'ev Alexander O. // Oxidative Sulfonylation of Multiple Carbon-Carbon bonds with Sulfonyl Hydrazides, Sulfinic Acids and their Salts // Advanced Synthesis and Catalysis (United Kingdom), 2020, том 362, № 21, с. 4579-4654.
11. Vil' Vera A., Grishin Sergei S., Baberkina Elena P., Kostyagina Vera A., Kovalenko Alexey E., Terent'ev Alexander O. / Radical addition of tetrahydrofuran to imines assisted by tert-butyl hydroperoxide // Tetrahedron Letters, 2020, том 61, № 30.
12. Terent'ev Alexander O., Mulina Olga M., Ilovaisky Alexey I., Kokorekin Vladimir A., Nikishin Gennady I. / Ammonium iodide-mediated electrosynthesis of unsymmetrical thiosulfonates from arenesulfonohydrazides and thiols //Mendeleev Communications, 2019, издательство Elsevier BV (Netherlands), том 29, № 1, с. 80-82.
13. Mulina O.M., Pirgach D.A., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. / Switching of sulfonylation selectivity by nature of solvent and temperature: the reaction of β -dicarbonyl compounds with sodium sulfinates under the action of iron-based oxidants // European Journal of Organic Chemistry, 2019, № 26, с. 4179-4188.

Заведующий лабораторией исследования гомолитических
реакций №13 ФГБУН «Института органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН»,
д.х.н., чл.-корр. РАН



А.О. Терентьев

Подпись чл.-корр. РАН Терентьева А.О., заверяю.
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.




И.К. Коршевец