

Отзыв

на автореферат диссертации **НЕНАШЕВОЙ МАРИИ ВЛАДИМИРОВНЫ** «Азотсодержащие родиевые каталитические системы в тандемных реакциях на основе гидроформилирования», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Диссертационная работа посвящена изучению реакции тандемного гидроформилирования/гидрирования и гидроформилирования/гидроаминометилирования непредельных соединений в системах типа Rh/NR_3 , а также разработке новых каталитических систем такого типа с возможностью их рецикла.

Высокая эффективность родиевых систем в гидроформилировании непредельных соединений, разработка каталитических систем на основе родия, модифицированного азотсодержащими лигандами, совмещение процесса гидроформилирования олефинов и гидрирования или гидроаминометилирования образовавшихся альдегидов в одну технологическую стадию с возможностью рецикла катализатора является актуальной задачей.

В диссертационной работе М. В. Ненашевой на основании результатов тестирования обширного ряда различных N-лигандов в гидроформилировании гексена-1 (рис.2, 3) показаны активности и селективности образования альдегидов и их изомерного состава, спиртов и продуктов позиционной изомеризации олефинового субстрата. В растворе $Rh-NEt_3$ проведена модельная реакция гидрирования n-гептанола и показано, что гидрирование последнего характеризуется прямым взаимодействием родия с азотсодержащим лигандом. Примечательно, что Rh (триизобутиламин) такого взаимодействия не претерпевает и каталитической активностью в гидрировании не обладает. Достоинством исследования является подтверждение основного вывода комплексом физико-химических методов, включая *in situ*-ИК и ЯМР-спектроскопии и метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии, не представленный в литературе для аналогичных исследований до настоящей работы.

Научной новизной характеризуются также выводы о снижении степени кластеризации родия в присутствии аминов и об эффекте метилирования полиэтиленамина для модификации его свойств как макролиганда.

Разработка новых каталитических систем типа Rh/NR_3 с возможностью многократного использования включает: 1) двухфазные каталитические системы на основе триэаноламина; 2) твердые полиуретановые катализаторы на основе триэаноламина; 3) каталитические системы на основе PEI 600; 4) гетерогенные катализаторы на основе гибридных материалов ВР-1 и WР-1.

Все каталитические системы были синтезированы, охарактеризованы и протестированы в жидкофазных процессах гидроформилирования/гидрирования и гидроформилирования/гидроаминометилирования.

Оказалось, что родиевые системы на основе триэаноламина для тандемного гидрирования и гидроаминометилирования в условиях двухфазного катализа могут быть отделены от фазы, содержащей продукты реакции, и использованы многократно. В реакции с октаном-1 при выходе спиртов около 50% значение TOF образования спиртов составило 82 ч^{-1} , селективность по спиртам C9 - 91%.

Макролиганд, пригодный для использования в гомогенном и двухфазном родий катализируемом гидроформилировании/гидрировании олефинов, автором получен метилированием полиэтиленимина. Гомогенная система на основе метилированного полиэтиленимина успешно применена для одностадийного получения пропанола-1 из этилена, при этом показана возможность отделения продуктов методом атмосферной перегонки и повторного использования высококипящего родий-содержащего остатка. Значение TOF образования пропанола-1 - 160 ч^{-1} .

Получена серия бесфосфорных родиевых катализаторов на основе гибридных силикатно-полимерных материалов BP-1 и WP-1, содержащих фрагменты полиаллиамина и полиэтиленимина, активных в гидроформилировании/гидрировании. Предварительное метилирование материалов увеличивает активность синтезируемых из них катализаторов во второй стадии тандемного процесса – реакции гидрирования альдегидов: для катализатора на основе метилированного материала BP-1 значение TOF образования спиртов C9 из октана-1, рассчитанное при выходе спиртов около 70%, составляло 151 ч^{-1} .

Основные замечания и вопросы по тексту автореферата

1. В автореферате есть ряд неточностей, которые усложняют восприятие полученных результатов. Так, в подписях к рисункам не приводятся значения концентрации родия (рис. 4, 5), отсутствуют данные о составе «фазы Rh/TEOA» (рис. 7), не разъяснено выражение «толуол 4-х мл (x – объем лиганда)» (рис. 4).

2. В табл. 6 и 7 приведены значения n/изо оксигенатов, полученных из олефинов; для спиртов этот показатель оказывается существенно более высоким, чем для источников этих спиртов – альдегидов. Чем это можно объяснить?

3. Для испытаний катализаторов на основе гибридных материалов использован состав синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$), для всех остальных катализаторов ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$). Чем обусловлен такой выбор?

Сделанные замечания носят частный характер и не умаляют теоретическую и практическую значимость выполненной работы.

Достоверность и обоснованность проведенного научного исследования обеспечиваются целостным подходом с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и применением сертифицированного оборудования. Выводы, сформулированные

диссертантом, являются убедительными и соответствуют цели и задачам исследования. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах и представлены в виде 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Автореферат написан простым и понятным языком, хорошо структурирован и аккуратно оформлен.

На основании изложенного считаю, что научные и практические результаты работы Ненашевой Марии Владимировны по своему содержанию и объему соответствуют паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия и отвечают критериям пунктов 9 - 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Ненашева Мария Владимировна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории оксопродуктов ООО «РН-ЦИР»

Корнеева Галина Александровна

119333, Москва, Ленинский проспект, д. 55/1 стр.2.

Тел. +7 (495) 730 61 01, доб. 344

KorneevaGA@rdc.rosneft.ru

Подпись Корнеевой Галины Александровны

Начальник Сектора по персоналу и социальным программам ООО «РН-ЦИР».

Соловых Ксения Викторовна

20 марта 2024 г.