

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ненашевой Марии Владимировны на тему:

*«Азотсодержащие родиевые каталитические системы в тандемных реакциях
на основе гидроформилирования»*

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Гидроформилирование олефинов входит в цепочки производства широкого спектра необходимых продуктов, таких как пластики, моющие средства, растворители для других производств, парфюмерные композиции и др. Однако непосредственно получаемые по реакции гидроформилирования альдегиды являются компонентами конечных продуктов только в ограниченном числе случаев. Чаще требуется их дальнейшая переработка в спирты, производные карбоновых кислот, карбонильные соединения более сложного строения, при этом в большинстве случаев эти вещества в промышленности получают в две (или более) последовательных стадии. В связи с этим, разработка и исследование каталитических систем для тандемных процессов, позволяющих получать данные соединения при использовании меньшего числа технологических приемов, является достаточно **актуальной** задачей. В частности, в диссертации М. В. Ненашевой основной объем исследований посвящен тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования, в ходе которой образуются первичные спирты. Учитывая структуру спроса на конечные продукты гидроформилирования, это направление можно назвать одним из важнейших в рамках изучения тандемных процессов на основе гидроформилирования.

Актуально также и использование азотсодержащих соединений в качестве лигандов гидроформилирования, поскольку традиционно применяемые в этом процессе фосфиновые лиганды и их прекурсоры достаточно токсичны. На сегодняшний день эффективной замены фосфорсодержащим лигандам не обнаружено, однако исследования в данном направлении представляются интересными с экономической и экологической точки зрения.

Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертации **обоснованы** и аргументированы, базируются на фактическом экспериментальном материале. Достоверность и надёжность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку они основаны на использовании современных подходов к организации экспериментов и корректно выбранных физико-химических методов анализа. Полученные данные грамотно интерпретированы. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в развитие нефтехимических исследований.

Научная новизна диссертационной работы заключается в двух аспектах. Во-первых, в диссертации представлено несколько новых родийсодержащих катализаторов и каталитических систем, для которых продемонстрирована возможность повторного использования. Следует отметить, что некоторые из них принадлежат к ранее не реализованным типам азотсодержащих систем для гидроформилирования-гидрирования: так, в работе представлена первая двухфазная система Rh/третичный амин для этого процесса, первый катализатор на основе полиуретана, а также первый катализатор на основе гибридного силикатно-полимерного материала, активный в данной реакции. Во-вторых, для ранее известных гомогенных каталитических систем Rh/третичный амин были проведены некоторые новые исследования, позволившие получить дополнительную информацию об их функционировании в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов. В частности, такие системы впервые изучены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) *in situ* в условиях тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования, с помощью которого было продемонстрировано влияние строения лиганда на кластеризацию родия. Кроме того, при помощи каталитических опытов было установлено влияние электронных и стерических свойств лиганда на активность системы в реакции гидрирования альдегида с образованием спирта, а также снижение выходов в реакции гидроформилирования при добавлении большинства лигандов, эффективно промотирующих гидрирование альдегидов.

Диссертация Ненашевой М. В. изложена на 183 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 114 рисунками и 21 таблицей и включает введение (глава 1), обзор литературы (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), результаты и обсуждение (глава 4), заключение, выводы, список сокращений и список цитируемой литературы (252 источника).

Во введении сформулирована проблема исследования и обоснована ее актуальность, поставлены цель и задачи, методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, отражены новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Здесь же приведены сведения о публикациях по теме диссертации, данные об апробации и личном вкладе соискателя.

В обзоре литературы приводятся общие сведения о реакции гидроформилирования, включая рассмотрение механизма реакции, промышленных систем и современных трендов в научных исследованиях гидроформилирования; далее подробно рассмотрены работы, посвященные гомогенному и гетерогенному гидроформилированию в бесфосфорных азотсодержащих каталитических системах (как родиевых, так и содержащих другие переходные металлы), а также тандемным реакциям гидроформилирования-гидрирования, гидроаминаметилирования и гидроформилирования-ацетализации в таких системах. В обзоре литературы достаточно полно изложены наиболее важные аспекты тематики исследования, представлены точки зрения и суждения различных авторов.

Глава «Экспериментальная часть» состоит из описания реагентов, материалов и оборудования, а также методик синтеза и каталитических экспериментов, использованных в диссертационной работе. Представленное описание включает детальное изложение последовательности действий при проведении эксперимента, что позволяет воспроизводить методики в других лабораториях.

В главе «Обсуждение результатов» последовательно представлены стадии работы: описание каталитических опытов по гидроформилированию олефинов и

гидрированию альдегидов в гомогенных системах типа Rh/третичный амин и их результатов, а также исследований с использованием синхротронного излучения; получение новых каталитических систем различными способами (синтез катализаторов, модификация полимера и полимерных фрагментов гибридных материалов, получение активных жидких фаз), изучение строения и физико-химических свойств твердых катализаторов, оценку каталитической активности и стабильности новых систем, анализ и интерпретация полученных данных.

Раздел «Основные результаты и выводы» логично построен и суммирует наиболее значимые результаты, полученные в ходе экспериментальной работы в рамках диссертации.

По теме диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, индексируемых в базах данных "Web of Science", "Scopus" и RSCI, 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации, четко и последовательно отражает ее основные положения и результаты.

По работе М. В. Ненашевой можно сделать следующие замечания:

1. Смесь тримеров пропилена была подвергнута реакции гидроформилирования-гидрирования только в гомогенной системе Rh/PEI-Me, тогда как в данном случае смесь продуктов имеет высокие температуры кипения, в связи с чем более интересно было бы осуществить ее превращение в двухфазной системе или на твердом катализаторе: это более практично с точки зрения отделения продуктов и повторного использования катализатора.

2. При исследовании двухфазных систем не производился анализ полярных и неполярных фаз на содержание родия: заключения об интенсивности вымывания активного металла основаны на косвенных признаках, таких как сохранение активности полярной фазы при множественных использованиях или малая активность неполярной фазы в гидроформилировании. Тем не менее, и то и другое может быть объяснено другими причинами, вызванными изменением

состояния родия (образованием более или менее активных в гидроформилировании частиц).

3. В работе не последовательно оформлены подписи к рисункам, иллюстрирующим результаты каталитических опытов: так, для гетерогенных катализаторов отсутствует соотношение субстрат : родий, что затрудняет для читателя сравнение результатов, полученных при использовании различных каталитических систем.

4. В спектрах ЯМР на рис. 85-86 присутствует англоязычное обозначение $dmsO$, тогда как в подписях к рисункам, тексте и списке сокращений приводится аббревиатура ДМСО.

5. В работе используются два термина для обозначения одного и того же процесса – восстановительное гидроформилирование и тандемное гидроформилирование-гидрирование. Несмотря на то, что в научной литературе действительно используются оба термина, в рамках одной работы следует придерживаться унифицированной терминологии.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, не влияют на достоверность представляемых результатов и их интерпретацию.

Диссертация Ненашевой Марии Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой тандемных реакций на основе гидроформилирования, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Азотсодержащие родиевые каталитические системы в тандемных реакциях на основе гидроформилирования» Ненашевой Марии Владимировны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ненашева Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой технологии переработки нефти Факультета химической технологии и экологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Капустин Владимир Михайлович

подпись

« 12 » марта 2024 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (499) 507-85-98, рабочий e-mail:

@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Адрес места работы: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1;

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Факультет химической технологии и экологии;

Тел.: +7 (499) 507-85-98, e-mail:

@mail.ru

Подпись сотрудника ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» Капустина В.М. удостоверяю: печать, подпись

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Начальник отдела кадров Ю.Е. Ширяев

На обороте листа печать с Рег.№ Д/315 от «14» 03 2024 г.