

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 (химические науки).

Диссертационная работа Ненашевой Марии Владимировны посвящена разработке комплексных родиевых катализаторов, содержащих азотсодержащие органические лиганды, для реакций гидроформилирования олефинов, гидрирования альдегидов и тандемных реакций, включающих оба процесса. Цель работы состояла в выявлении особенностей протекания отдельных стадий реакции тандемного гидроформилирования - гидрирования непредельных соединений, путей повышения выхода спиртов, и возможностей повторного использования каталитических систем. Тандемные реакции позволяют осуществить последовательные превращения олефинов в альдегиды и затем в спирты в одном реакторе и таким образом в ходе промышленной реализации существенно сэкономить на капитальных и операционных затратах. В обеих реакциях, гидроформилирования и гидрирования, проявляют активность комплексные катализаторы схожего типа, однако для оптимизации состава каталитических систем, выбора подходящих субстратов и условий проведения процесса, выявления путей повторного использования комплексных катализаторов необходимо фундаментальное понимание механизмов отдельных стадий и факторов, влияющих на эти механизмы. Поэтому диссертационная работа Ненашевой М.В. характеризуется **высокой актуальностью**.

Практическая значимость работы состоит не только в том, что удалось создать катализаторы и подобрать азотсодержащие лиганды, обеспечивающие приемлемые выходы продуктов тандемной реакции синтеза спиртов из

олефинов, но и в том, что автору удалось найти подходы к обеспечению стабильной работы катализаторов путем использования двухфазной системы, в том числе с отделением летучих продуктов, и даже гетерогенизировать комплексные катализаторы на основе родия. Созданные в работе бесфосфорные родиевые катализаторы на основе гибридных силикатно-полимерных материалов, содержащих фрагменты полиаллиамина и полиэтиленimina, проявили активность в тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов, причем предварительное метилирование полимера, входящего в состав этих силикатно-полимерных композитов, увеличивает активность синтезируемых из них катализаторов во второй стадии тандемного процесса – реакции гидрирования альдегидов.

В диссертационной работе Ненашевой М.В. проведено грамотно спланированное исследование с привлечением самых современных методов анализа продуктов (газовая хроматография с времяпролётным масс-анализатором и пламенно-ионизационным детектором, ЯМР и ИК-спектроскопия), характеристики каталитических систем (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, адсорбционные методы, элементный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения в варианте *operando*, термогравиметрический анализ). Внятная формулировка цели и задач работы, использование широкого набора методик определения физико-химических свойств катализаторов и продуктов, постоянная опора на публикации в данной области науки обеспечили **достоверность и высокую степень обоснованности** положений, вынесенных на защиту.

Одной из целей работы был поиск путей неоднократного использования дорогостоящих родиевых катализаторов. Именно поэтому выбраны азотсодержащие лиганды, более устойчивые к окислению атмосферным кислородом по сравнению с более распространенными фосфорсодержащими. Детальный анализ механизмов каждой из стадий тандемной реакции,

гидроформилирования и гидрирования, позволил оптимизировать каталитические системы и условия проведения отдельных стадий и разработать подходы к решению этой задачи. Автор испробовала три способа: отгонка продуктов гомогенного превращения и повторное использование остатка, применение двухфазной системы с возможностью отделения фазы продуктов от фазы катализатора, и гетерогенизация комплексов родия в составе твердых композитов на основе полимеров и оксида кремния. В ходе проведения исследований получены совершенно новые результаты, определяющие **научную новизну работы**. Так, показано, что присутствие третичных аминов промотирует гидрирование альдегидов, но снижает эффективность гидроформилирования, по-видимому, за счет воздействия на размер присутствующих в реакционной среде кластеров родия. Активность родиевых комплексов в гидрировании альдегидов увеличивается с повышением основности и снижением объема азотсодержащих лигандов. Впервые получены стабильные родиевые бесфосфорные полиуретановые каталитические системы: катализатор гидроформилирования, сохраняющий активность как минимум в пяти последовательных экспериментах, и катализатор тандемного гидроформилирования – гидрирования, с достаточной степенью эффективности превращающий гексен-1 в гептанол. Метилированием полиэтиленimina получен макролиганд, пригодный для использования в гомогенном и двухфазном гидроформилировании-гидрировании олефинов на родиевом катализаторе. Такая система позволила в одну стадию получить пропанол-1 из этилена, причем после отделения продуктов методом атмосферной перегонки возможно повторное использование высококипящего родийсодержащего остатка в тандемной реакции. Показаны возможности увеличения содержания третичного азота в полимерной основе для гетерогенных катализаторов для повышения эффективности катализа. Родиевые катализаторы с азотсодержащими лигандами проявили активность также в трехстадийном тандемном процессе гидроаминометилирования, который представляет собой комбинацию трех последовательных реакций: гидроформилирования олефина,

взаимодействия полученных альдегидов с аминами с образованием енаминов (в случае вторичных аминов) и иминов (в случае первичных аминов), и гидрирования этих соединений до аминов. Таким образом, цели, поставленные в диссертационной работе, успешно достигнуты.

Диссертационная работа Ненашевой М.В. имеет классическую структуру, она включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием методик проведения экспериментов, обсуждение результатов, заключение, основные результаты и выводы. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 114 рисунков и 21 таблицу.

Литературный обзор в работе объемный, более 60 страниц, и включает разделы, посвященные гидроформилированию, тандемным реакциям гидроформилирования-гидрирования, гидроаминометилирования и иным тандемным процессам. При этом в каждом разделе вначале рассмотрены гомогенные системы, далее двухфазные, и затем применение твердых катализаторов. Литературный обзор написан на основе обширного списка литературы (252 наименования), квалифицированно, с анализом тенденций в рассматриваемых научных направлениях; он содержит обобщающие материал таблицы.

В первом разделе главы «Обсуждение результатов» описаны особенности действия гомогенных систем Rh/NR_3 в гидроформилировании олефинов и гидрировании альдегидов, которые представляют собой отдельные стадии тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования. Подробно изучено воздействие природы амина и реакционных условий на каталитическую активность в превращениях олефинов (преимущественно гексена-1) и гидрировании альдегидов. Наряду с гептаналем протестирован широкий круг альдегидов с целью выявления структурных факторов, влияющих на способность к гидрированию.

Особо стоит отметить проведенное автором в этой главе уникальное исследование работающего катализатора методом спектроскопии

рентгеновского поглощения в варианте *operando*. Цель исследования состояла в том, чтобы убедиться, что активность катализаторов зависит от размера кластеров родия, который может меняться в ходе реакции под действием компонентов реакционной среды. Этот раздел работы потребовал немалого экспериментального мастерства. Пригодный для *operando* исследований прибор (автоклав и печка с окошками), использованный в работе, может послужить основой для дальнейших работ в этом направлении и для применения дополнительных методов (ИК и КР-спектроскопия и др.) в варианте *operando* для выявления свойств работающего катализатора и эволюции реакционной среды в ходе проведения каталитических испытаний. Такие методы и полученные с их помощью результаты находятся на переднем крае современной науки о катализе.

В следующем разделе изложены данные о возможности повторного использования родиевых комплексов с аминами (преимущественно триэтанололамином) в двухфазных системах, и предложены твердые полиуретановые катализаторы, при синтезе которых триэтанолламин служил гликолевой составляющей. Они протестированы в гидроформилировании гексена-1 с получением преимущественно гептанола наряду с изо-альдегидами.

В последнем разделе приведены результаты использования каталитических систем на основе полиэтиленimina и полиаллиламина. Отметим, что автор выбрала для исследования полимеры с низкой молекулярной массой пониженной вязкости, чтобы облегчить работу с полученными каталитическими системами. В этом разделе были предприняты специальные усилия для повышения концентрации третичных аминогрупп в составе полиэтиленimina. Этот подход оказался продуктивным: действительно, такой композит, содержащий родий, оказался эффективным в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1, в отличие от практически неактивного композита, немодифицированного метилированием. Полученный катализатор проявил активность в тандемных превращениях стирола и циклогексена, а также промышленной смеси тримеров пропилена и этилена с

образованием пропанола-1. В последнем случае удастся эффективно отделять продукты от катализатора отгонкой и использовать катализатор повторно, причем выход пропанола снижался, но оставался приемлемым. Однако полимер на основе полиэтиленimina оказался частично растворимым в водной фазе, поэтому далее автор попыталась использовать двухфазные системы для разделения продуктов и катализатора. Этот способ особенно перспективен для высших олефинов, поскольку получаемые из них альдегиды и спирты сложно удалить перегонкой. Содержащую Rh/PEI-Me водную фазу удалось повторно использовать в реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1 в ходе шести циклов. Показано, что вымывание родия в неполярную фазу довольно существенное, до 10% за цикл.

Гетерогенные композиты получены при использовании гибридных кремнийсодержащих материалов WP-1 и BP-1, полученных прививкой полимера на мезопористый оксид кремния, подвергнутый специальной обработке. На эти подложки, метилированные и не метилированные, наносили комплекс родия и испытывали полученные катализаторы в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1. Метилирование в этом случае также приводило к повышению выхода спиртов. Метилированный образец BP-1-NMe₂ оказался наиболее стабильным, и для него оптимизированы условия проведения каталитической реакции (температура, давление, состав синтез-газа, состав растворителя). Показана возможность использования этого катализатора для превращения иных субстратов, причем в спирты легко превращаются циклогексен и стирол. Наиболее стабильный катализатор подробно охарактеризован с помощью физико-химических методов. Таким образом, показана возможность гетерогенизации родиевых комплексов, их достаточно стабильная работа и перспективы метилирования для повышения конверсии в спирты.

Диссертация написана хорошим литературным языком, сделанные в ней выводы в достаточной степени обоснованы собственными результатами и

ссылками на литературные данные. Работа прошла экспертную оценку высокого уровня, поскольку из пяти статей три опубликованы в журналах самого высокого рейтинга в области катализа.

Как и любая объемная поисковая работа высокого класса, диссертация М.В.Ненашевой вызвала у оппонента ряд вопросов и замечаний.

1. Приведенные в литературном обзоре рисунки, взятые из литературных источников, не содержат указания на эти источники в подписях к рисункам. Хотя из текста обзора ясно, откуда взяты эти рисунки, все же принято давать конкретные ссылки и в подписях. Также в литобзоре отсутствует вывод, очерчивающий на основании анализа литературных данных круг исследований, намеченных в диссертационной работе. Если бы он был, наверное, не понадобился бы вступительный раздел в начале главы «Обсуждение результатов», который по форме и сути должен находиться в разделе «Обзор литературы».

2. Результаты EXAFS исследования были бы убедительнее, если бы в качестве сравнительных были приведены спектры заранее приготовленных комплексов с аминными лигандами или хотя бы нитрата родия.

3. Интерпретируя снимки ПЭМ в темном поле, приведенные на рис. 110 в диссертации (рис. 17 автореферата), автор сообщает об отсутствии в материалах наночастиц родия. Однако такие частицы размером примерно 1-2 нм хорошо видны и на снимках, и на картах распределения родия. При таких размерах их невозможно обнаружить методом РФА, что согласуется с полученными в работе данными.

4. Есть вопросы к представлению ИК-спектров на рис. 111. На этом рисунке невозможно понять масштаб представленных спектров, так как обозначение и масштаб на оси ординат отсутствует. Вызывает удивление отсутствие полос карбониллов родия в интервале 2000-2100 см⁻¹ в спектре исходного комплекса. Может быть, это вызвано слишком низкой его концентрацией? Стоило бы увеличить интенсивность спектра в данной области.

5. На рис. 108 диссертации (16 в автореферате) приведены результаты каталитических превращений в пяти циклах использования катализатора, а в тексте упомянуты 9 циклов. Почему не приведены результаты для всех циклов?

6. При описании эксперимента автор использовал объемы и массы использованных реагентов, однако лучше было бы привести также молярные количества для удобства сравнения условий с литературными данными.

7. На рис. 68 (рис. 5 автореферата) вместо названия оси У приведена размерность..

8. В автореферате практически не раскрыты методики синтеза катализаторов и проведения каталитического эксперимента. Это затрудняет понимание работы для широкого круга читателей автореферата.

Высказанные выше вопросы, замечания и пожелания ни в коей мере не снижают высокой оценки диссертационной работы М.В.Ненашевой.

Диссертация Ненашевой Марии Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача создания гомогенных и гетерогенизированных родийсодержащих катализаторов с азотсодержащими органическими лигандами, способных осуществлять tandemные реакции гидроформилирования олефинов - гидрирования альдегидов или гидроформилирования – аминирования - гидрирования, и пригодных к повторному использованию. Решение этой задачи в ходе проведенного исследования, несомненно, имеет важное значение для развития нефтехимической отрасли и науки о катализе в целом.

Диссертация «Азотсодержащие родиевые каталитические системы в tandemных 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 химических наук, доцент

профессор кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Локтева Екатерина Сергеевна

подпись

Дата: 15.03.2024

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495) 939-33-37, рабочий e-mail: les@kge.msu.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

+7(495) 939-33-37, e-mail: les@kge.msu.ru

Личную подпись Локтева Е.С.

ЗАВЕРЯЮ: подпись печать Капустина Т.А.

Зам. Нач. отдела делопроизводства химического факультета МГУ