

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.7**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**  
Решение диссертационного совета от «29» марта 2024 г. № 17

О присуждении **Ненашевой Марии Владимировне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Азотсодержащие родиевые каталитические системы в тандемных реакциях на основе гидроформилирования»** по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки) принята к защите диссертационным советом 16 февраля 2024 г., протокол № 15.

Соискатель **Ненашева Мария Владимировна** 1995 года рождения, в 2019 году с отличием окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», в 2023 году окончила очную аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», в которой проходила обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров по направлению 04.06.01 «Химические науки» и направленности «Нефтехимия» с 01 октября 2019 г. по 30 сентября 2023 г.

Соискатель в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научные руководители:

– кандидат химических наук **Кардашева Юлия Сергеевна**, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»;

– кандидат химических наук **Горбунов Дмитрий Николаевич**, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

**Капустин Владимир Михайлович** - доктор технических наук, профессор, 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, заведующий кафедрой технологии переработки нефти;

**Локтева Екатерина Сергеевна** - доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет, профессор кафедры физической химии;

**Грибанов Павел Сергеевич** - кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Отдел элементоорганических соединений, старший научный сотрудник лаборатории экологической химии (№126)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе **по теме** диссертации **5 работ**, из них **5 статей**, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам):

1. Gorbunov D., **Nenasheva M.**, Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // Applied Catalysis A: General. – 2021. – Vol. 623. – P. 118266. **JIF (WoS, 2022) = 5.5**, 1.22 п.л., доля вклада 60%;
2. **Nenasheva M.**, Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions // Molecular Catalysis. – 2021. – Vol. 516. – P. 112010. **JIF (WoS, 2022) = 4.6**, 0.85 п.л., доля вклада 60%;

3. Gorbunov D.N., **Nenasheva M.V.**, Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Naranov E.R., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Maximov A.L., Tilloy S., Monflier E., Karakhanov E.A. Phosphorus-free nitrogen-containing catalytic systems for hydroformylation and tandem hydroformylation-based reactions // *Applied Catalysis A: General.* – 2022. – Vol. 647. – P. 118891. **JIF (WoS, 2022) = 5.5**, 3.62 п.л., доля вклада 55%;
4. Горбунов Д.Н., **Ненашева М.В.**, Кувандыкова Е.А., Кардашев С.В., Караханов Э.А. Перспективы применения полиэтиленимина в качестве лиганда в родий-катализируемом тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов // *Нефтехимия.* — 2023. — Т. 63, № 3. — С. 401–415. (перевод: Gorbunov D.N., **Nenasheva M.V.**, Kuvandykova E.A., Kardashev S.V., Karakhanov E.A. Promising Applications of Polyethyleneimine as a Ligand in Rhodium-Catalyzed Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Olefins // *Petroleum Chemistry.* – 2023. — Vol. 63. — P. 594–606). **JIF (WoS, 2022) = 1.4**, 1.18 п.л., доля вклада 55%;
5. Gorbunov, D.N., **Nenasheva, M.V.**, Baravoi, I.A., Guda, A.A., Vlasenko, V.G., Trigub, A.L., Shapovalov, V.V., Zagrebaev, A.D., Protsenko, B.O., Soldatov, A.V., Naranov, E.R., Maximov, A.L. Investigation of Rh/NR<sub>3</sub> catalytic systems in sequential stages of reductive hydroformylation engaging in situ X-ray absorption spectroscopy. // *Journal of Catalysis.* — 2023. — Vol. 428. — P. 115194. **JIF (WoS, 2022) = 7.3**, 1.36 п.л., доля вклада 50%.

На диссертацию и автореферат поступило **3** дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью в области нефтехимического синтеза и катализа, а также наличием публикаций в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях по вопросам, близким к проблематике диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены актуальные задачи, связанные с проблемой разработки научных основ, выявлением и обоснованием взаимосвязей между строением и каталитическими свойствами высокопроизводительных и легко регенерируемых катализаторов гидроформилирования и родственных процессов, и имеющие значение для развития нефтехимической отрасли и

науки о катализе в целом, а именно:

- **разработаны** новые гомогенные и гетерогенизированные родиевые каталитические системы с азотсодержащими органическими лигандами, активные в гидроформилировании и тандемных реакциях на его основе, пригодные к многократному использованию;
- **установлена** взаимосвязь между строением лиганда и активностью каталитических систем типа Rh/NR<sub>3</sub> в отдельных стадиях тандемного процесса гидроформилирования – гидрирования и **впервые проведено** комплексное исследование таких систем методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии *in situ*;
- **показано**, что основной вклад в стадию гидрирования альдегидов вносится моонуклеарными или низконуклеарными комплексами, в которых родий непосредственно связан с азотсодержащим лигандом;
- **разработаны** новые методики приготовления, **впервые получены** и охарактеризованы физико-химическими методами исследования бесфосфорные полиуретановые катализаторы, активные в гидроформилировании и родиевые катализаторы гидроформилирования-гидрирования на основе гибридных силикатно-полимерных азотсодержащих материалов.

Результаты диссертационной работы могут найти применение в теоретических и технологических учебных курсах, связанных с использованием технологий гетерогенного и гомогенного катализа в нефтехимии, а также могут быть рекомендованы к использованию в организациях, проводящих исследования в области нефтехимического синтеза при разработке новых технологических процессов получения кислородсодержащих продуктов мало- и среднетоннажной химии.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Присутствие третичных аминов в родиевой каталитической системе снижает степень кластеризации родия в условиях тандемного гидроформилирования-гидрирования, при этом основной вклад в стадию гидрирования альдегидов

вносится мононуклеарными или низконуклеарными комплексами, в которых родий непосредственно связан с азотсодержащим лигандом.

2. Двухфазные родиевые системы с триэтаноломином активны в тандемных реакциях гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования, причем родийсодержащая полярная фаза может быть использована в сериях повторных опытов без существенного снижения выходов целевых продуктов.

3. Метилированный полиэтиленимин может выступать в качестве лиганда в родиевых каталитических системах для гомогенного и для двухфазного гидроформилирования-гидрирования, в обоих случаях системы могут быть использованы многократно.

4. Гетерогенные родиевые катализаторы на основе метилированных гибридных силикатно-полимерных материалов активны и пригодны для многократного использования в тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов.

На заседании 29 марта 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Ненашевой М.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия – 6 человек, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 18, «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета МГУ.014.7,

д.х.н., профессор

подпись

Караханов Э.А.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,

к.х.н.

подпись, печать

Синикова Н.А.

29 марта 2024 года