

## 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.

Диссертационная работа Ненашевой М.В. посвящена исследованию функционирования гомогенных родиевых аминсодержащих каталитических систем в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов, а также созданию и изучению новых отделяемых систем такого типа, активных в реакции гидроформилирования-гидрирования при многократном использовании. Также в работе есть данные по использованию одной из новых систем в реакции гидроаминометилирования.

Современное развитие химической индустрии, отличающееся чрезвычайно высоким уровнем и темпами создания новых наукоемких технологий, привело к существенной трансформации традиционных принципов органического синтеза. В последнее десятилетие особое значение приобрели разработка безотходных химических технологий на основе доступного сырья и использование экологически безопасных синтетических методологий в сочетании с высокой эффективностью и низкой себестоимостью. Гидроформилирование является важным промышленным процессом, при помощи которого ежегодно получают более 10 млн тонн кислородсодержащих продуктов, необходимых в различных отраслях хозяйства. При этом в большинстве промышленных установок реализованы гомогенные каталитические системы, для которых остро стоит вопрос эффективного и экономичного отделения катализатора от продуктов реакции для многократного использования. Также

представляют интерес тандемные реакции на основе гидроформилирования, к числу которых относятся рассмотренные в работе гидроформилирование-гидрирование и гидроаминометилирование. Разработка систем, пригодных для тандемных реакций – важный шаг в направлении менее энергоемких и более экологичных производственных схем. Поэтому, нет никаких сомнений в том, что диссертационная работа Ненашевой М.В., посвященная изучению тандемных реакций на основе гидроформилирования и созданию новых отделяемых каталитических систем, является современной и обладает высокой степенью **актуальности**.

Диссертационная работа Ненашевой М.В. построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, состоящего из 252 наименований. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 114 рисунков и 21 таблицу.

Во введении четко обоснован выбор темы, сформулированы цели и задачи работы и выносимые на защиту положения, рассмотрена теоретическая и практическая значимость результатов, приведены данные об их апробации и публикациях по теме исследования. Обзор литературы четко структурирован и состоит из трех основных глав, посвященных гидроформилированию и тандемным реакциям на его основе в гомогенных и гетерогенных азотсодержащих каталитических системах, давая исчерпывающее представление о современных подходах в изучаемой области.

Экспериментальная часть является грамотно спланированной и наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы, в ней приведены все необходимые детали экспериментов, сведения об используемых реагентах, оборудовании, синтетических процедурах,

подробно описаны методики проведения каталитических опытов. К изучению известных и новых каталитических систем применены современные физико-химические методы исследования, такие как рентгеновская абсорбционная спектроскопия, газо-жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и другие.

В обсуждении результатов последовательно рассмотрены данные экспериментов в ранее известных гомогенных системах с целью получения новых сведений об их функционировании, разработка и изучение отделяемых систем, впервые предложенных в ходе работы над настоящей диссертацией. Сделанные в работе выводы и выносимые на защиту положения в достаточной степени **обоснованы, достоверность** полученных результатов не вызывает сомнения.

**Новизна** исследований в первой части работы, посвященной тандемному гидроформилированию-гидрированию в гомогенных каталитических системах типа  $Rh/NR_3$ , заключается в подробном изучении влияния различных параметров на отдельные стадии тандемного гидроформилирования-гидрирования альдегидов в присутствии синтез-газа (показавшем, в частности, явно выраженную корреляцию между основностью амина и гидрирующей способностью системы и снижение активности в гидроформилировании при добавлении эффективных в гидрировании лигандов). Удачной находкой является применение метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии *in situ*, который позволил установить влияние строения амина на образование родиевых кластеров в ходе реакции и впервые был использован для анализа систем данного типа. Полученные в ходе работы над разделом данные дополняют ранее известные факты о функционировании таких систем и позволяют получить более полную картину превращений родиевых комплексов, происходящих в ходе реакции. Вторая часть работы также характеризуется высокой

степенью новизны, поскольку в ней были получены два новых типа твердых катализаторов гидроформилирования-гидрирования и две новых двухфазных каталитических системы для этого процесса, причем для всех показана возможность повторного использования, что является важнейшей характеристикой для отделяемых систем. Следует отметить, что в рамках работы над диссертацией Ненашевой М.В. было опубликовано первое сообщение о двухфазных системах типа  $Rh/NR_3$ , активных в гидроформилировании-гидрировании.

В работе отсутствуют серьезные недостатки, однако следующие вопросы, носящие в большей степени дискуссионный, методический характер, все же возникли:

1. При обсуждении физико-химических характеристик ацетилацетоната дикарбонил родия утверждается, что он был «выделен в виде длинных игл с характерным красно-зеленым дихроизмом». Хотелось бы понять, что имеется в виду?
2. Почему какой-либо из используемых в работе комплексов родия с азотсодержащим лигандом не был выделен в индивидуальной форме с целью характеристики и использования в катализе в таком виде?
3. На рисунке 67 обсуждается зависимость выходов альдегидов в гидроформилировании гексена-1 и спирта в гидрировании гептанала от растворителя. При этом приводится сравнение с литературными данными при использовании ацетонитрила и метанола. Исследовали ли протекание процессов в данных растворителях при используемой в работе концентрации триэтиламина?
4. Для большей наглядности данные анализа посредством спектров ЯМР, возможно, стоило бы отдельно вынести в таблицу. Кроме того, интересно было бы более подробно описать методику для процесса многократного использования каталитических систем.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Работа хорошо написана и позволяет охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста. Ее результаты отражены в 5 публикациях, индексируемых в базах "Web of Science", "Scopus" и RSCI. Три из них опубликованы в журналах первого квартиля по данным SJR, что свидетельствует о высоком уровне диссертационного исследования, однозначно демонстрируя способность Ненашевой М.В. планировать и решать сложные научные задачи на современном уровне. Диссертация Ненашевой Марии Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с изучением особенностей протекания тандемного гидроформилирования-гидрирования в гомогенных системах типа  $Rh/NR_3$  и разработкой новых систем такого типа, пригодных для многократного использования, 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:

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник лаборатории экологической химии (№126) Отдела элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Грибанов Павел Сергеевич

Дата: 19.03.2024

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(963)976-97-11, рабочий e-mail: @mail.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Отдел элементоорганических соединений

+7(963)976-97-11, e-mail: @mail.ru

Подпись старшего научного сотрудника лаборатории экологической химии (№126) ФГБУН ИНЭОС РАН Грибанова П.С. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

к.х.н.

подпись, печать

Е.Н. Гулакова

19.03.2024