

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Демерлия Антона Михайловича «Кинетические закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алканов», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Высшие жирные кислоты и их эфиры находят применение в производстве поверхностно-активных веществ, моющих средств, пластификаторов, эмульгаторов, пластичных смазок, лакокрасочных материалов, присадок к моторным топливам, парфюмерных композиций, лекарственных препаратов. Распространенный метод получения высших жирных кислот — жидкофазное каталитическое окисление соответствующих парафинов кислородом воздуха. Его недостатками является низкая селективность, большой набор побочных продуктов, низкая степень превращения за проход. Между тем имеется альтернативный метод синтеза карбоновых кислот и их эфиров — каталитическое карбоксилирование (гидрокси- и алкоксикарбонилирование) олефинов. В присутствии гомогенных палладиевых катализаторов реакции протекают в мягких условиях, со 100% атомной эффективностью, с высоким выходом и селективностью. Немаловажно, что для реагентом выступает дешевый и доступный из многих источников, в том числе возобновляемых,monoоксид углерода.

Однако широкое использование реакций карбоксилирования в синтезе карбоновых кислот и их производных требует более подробного изучения кинетических закономерностей их протекания, установления всех деталей механизма, и на этой основе разработки региоселективных каталитических систем для карбоксилирования несимметричных субстратов. Поэтому диссертационная работа Демерлия Антона Михайловича, посвященная изучению кинетических закономерностей и моделированию реакций карбоксилирования олефинов, выполнена на **актуальную** тему.

Цель работы, сформулированная ее автором, состояла в получении новых данных о закономерностях гидрокарбометоксилирования алkenов и термодинамической стабильности «балластных» форм палладия в условиях реакции; разработке кинетической модели реакции как необходимой основы для технологии одностадийного синтеза метилциклогексанкарбоксилата и метилпелargonата в мягких условиях.

Задачи, решенные автором в ходе проведения исследований, заключались в следующем:

- проведение кинетических экспериментов с изучением влияния различных факторов на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 в присутствии комплексных соединений палладия, интерпретация полученных данных в рамках современных представлений о механизмах реакций карбоксилирования алkenов;
- вывод кинетического уравнения реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, проверки его соответствия опытным данным, оценка точности эффективных констант и энергий активации отдельных стадий реакции;
- оценка энталпий образования ряда комплексов палладия, не принимающих участия в каталитических актах;
- разработка кинетической модели гидрокарбометоксилирования циклогексена и на ее основе одностадийного синтеза метилциклогексанкарбоксилата из циклогексена,monoоксида углерода и метанола;
- разработка модели гидрокарбометоксилирования октена-1 и на ее основе региоселективного синтеза метилового эфира пеларгоновой кислоты в мягких условиях.

Работа построена традиционным образом. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и библиографии. Имеется также приложения, где собраны таблицы с большими массивами численных данных. Диссертация изложена на 206 страницах машинописного текста, библиографический список включает 177 источников.

Литературный обзор посвящен современным представлениям о реакциях катализитического карбоксилирования. Обсуждается их практическое значение для основного и тонкого органического синтеза. Рассматриваются и оцениваются имеющиеся каталитические системы на основе соединений палладия для карбоксилирования непредельных соединений, излагаются современные представления о механизме реакций и влиянии различных факторов (температура, давление, природа растворителя и нуклеофила) на активность и селективность катализаторов.

Во второй главе описано устройство автоклава с отбором проб для проведения кинетических экспериментов, изложены методики этих экспериментов и анализа продуктов реакций. Приводятся результаты контрольных опытов для оценки воспроизводимости кинетических измерений и точности получаемых данных.

Следующие две главы посвящены обсуждению собственных результатов автора. В третьей главе рассматривается кинетика реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $PdCl_2(PPh_3)_2$ – PPh_3 – $TsOH$, в четвертой — гидрокарбометоксилирование октена-1 при катализе системой $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – $TsOH$.

Точность полученных в работе данных оценена путем проведения параллельных кинетических экспериментов и хроматографического анализа продуктов реакции. Экспериментальные методики описаны подробно и обстоятельно, изложенные результаты самосогласованы и не противоречат известным из литературы сведениям. Воспроизводимость результатов кинетических экспериментов определена на уровне 97.8–97.9%. Все это свидетельствует о **достоверности** полученных в работе результатов и **обоснованности** сделанных выводов.

Научная новизна работы связана с детальным исследованием кинетики реакций гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 в присутствии комплексных палладиевых катализаторов и установлением кинетических закономерностей их протекания. Наиболее интересными из полученных в работе результатов, на мой взгляд, являются следующие:

- На основании температурных зависимостей эффективных констант кинетического уравнения гидрокарбометоксилирования циклогексена определен ряд стабильности «балластных», не принимающих участия в катализе, форм палладия: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2 \geq \text{HSol}^+[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{ClSol}]^-$.
- Разработана кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, отражающая влияние компонентов реакционной массы на скорость реакции и удовлетворительно соответствующая экспериментальным данным накопления метилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты в широком диапазоне конверсий циклогексена.
- Получена модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 как система уравнений, связывающих дифференциальную селективность с параметрами процесса, что позволило установить оптимальные условия катализитического синтеза метилпелargonата.
- Предложена каталитическая система, позволяющая проводить гидрокарбометоксилирование октена-1 с 96% региоселективностью по метиловому эфиру пелargonовой кислоты.

По материалам диссертации опубликовано шесть статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Результаты исследований докладывались на международных и всероссийских научных конференциях.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают содержание и выводы диссертации.

Диссертация написана хорошим языком, с соблюдением общепринятой терминологии, аккуратно оформлена.

При общем благоприятном впечатлении о работе к ней есть несколько вопросов и замечаний.

1. Первичные данные экспериментов по гидрокарбометоксилирования октена-1 (Приложение 4) показывают, что региоселективность по линейному эфиру снижается со временем проведения реакции. К сожалению, автор никак не комментирует этот факт.

2. Интересен вопрос о стабильности гомогенного палладиевого катализатора. В каком диапазоне температур, давлений и концентраций реагентов и компонентов каталитической системы образуется Pd-чернь? Систематизация таких наблюдений безусловно прибавила бы работе практической значимости.
3. На стр. 112 сказано, что региоселективность по метилпелargonату составила 96%, а его выход — 96.5%. Как выход может быть больше селективности? По-видимому, это опечатка.

Отмеченные замечания носят скорее характер пожеланий и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Представленная диссертация полностью удовлетворяет требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства № 842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Демерлий Антон Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
доктор химических наук (02.00.13 – Нефтехимия, 02.00.15 –
Кинетика и катализ)

Елисеев Олег Леонидович

119991 Москва, Ленинский просп. , 47

8(499) 135 6393

oleg@server.ioc.ac.ru



6.02.2017

Подпись О.Л. Елисеева заверяю:

Начальник отдела кадров ИОХ РАН



Н.Н. Андреева