Отзыв официального оппонента

на диссертацию Демерлия Антона Михайловича «Кинетические закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алкенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Использование в качестве реагента оксида углерода (II) в процессах C_1-химии открывает возможности получения самых разнообразных кислородсодержащих продуктов. В частности, посредством гидрокарбалкоксилирования могут быть получены карбоновые кислоты, оксикислоты, ангидриды кислот, лактоны, спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды и кетоны. Многие из этих реакций достаточно хорошо изучены, однако до сих пор в ряде случаев не созданы достаточно активные, селективные и стабильные каталитические системы, позволяющие обеспечить широкое внедрение перспективных процессов в промышленность.

Исследованию кинетических закономерностей реакций гидрокарбометоксилирования алкенов, катализируемых фосфиновыми комплексами палладия, и посвящена диссертационная работа А.М. Демерлия. В результате проведенной работы определены энтальпии образования ряда палладиевых комплексов в условиях гидрокарбометоксилирования, получены кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена и модель селективности октена-1, что обусловливает актуальность работы не только в научном, но и практическом аспектах. Полученные экспериментальные данные стали надежным фундаментом для разработки моделей и маршрутов протекания реакций, отражающих влияние концентраций реагентов и компонентов каталитических систем на скорость (в случае реакции с циклогексеном) и региоселективность (в реакции с октеном-1). Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что практическим требованиям, как правило, удовлетворяет только один из двух трудноразделимых региоизомерных продуктов реакции.

Можно ожидать, что разработанные синтезы метилциклогексанкарбоксилата и метилпеларгоната, отличающиеся от известных аналогов более высокой производительностью и отсутствием побочных реакций карбонилирования, найдут применение в органическом синтезе. Таким образом, полученные модели можно рассматривать как основу для разработки ресурсосберегающих экологически безопасных технологий получения органических продуктов. Проведенные в работе исследования и их результаты соответствуют приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечню критических технологий Российской Федерации.

Основное содержание работы

Общий объем представленной диссертации составляет 206 страниц. Список литературы содержит 177 наименований. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и четырех приложений, содержит 36 рисунков, 21 таблицу и 6 схем.

Во введении обоснован выбор темы исследований; показана актуальность разработки процессов C_1-химии, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, методы исследования; обоснован выбор объектов исследования; сформулированы цель и основные задачи работы.

Глава 1 «Современные представления о реакциях карбонилирования ненасыщенных соединений» (литературный обзор) содержит анализ синтетических возможностей широкого круга реакций с участием оксида углерода (II) в промышленном и препаративном органическом синтезе, подробную информацию о различных каталитических системах и их роли в разработке технологий синтеза кислородсодержащих соединений, об альтернативных механизмах гидрокарбалкоксилирования алкенов. Из приведенного обзора автор справедливо сделал заключение о том, что наиболее эффективными катализаторам гидрокарбалкоксилирования являются фосфинпалладиевые комплексы, промотированные сильными протонными

кислотами и свободными органофосфинами. Однако литературные данные о реакционной способности алкенов и роли компонентов каталитических композиций обладают рядом противоречий, поэтому для разработки синтезов сложных эфиров существует потребность в систематическом исследовании влияния всех совокупных факторов на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования. Это определило направления и круг объектов исследования представленной работы.

В главе 2 «Методика исследования гидрокарбалкоксилирования циклогексена и октена-1» описаны методики проведения кинетических экспериментов, приведена схема периодического реактора для гидрокарбоксилирования алкенов под давлением, а также методы анализа реакционной массы. В главе содержатся необходимые сведения об используемых в работе реактивах, их очистке и критериях чистоты, проводится оценка точности хроматографического анализа и воспроизводимости его результатов, оценка точности и воспроизводимости кинетического эксперимента.

В главе 3 «Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота» рассмотрено влияние реагентов, компонентов каталитической системы и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена, представлено обсуждение результатов этих исследований. Автором установлены зависимости скорости реакции от концентраций различных компонентов системы и давления CO в широком температурном диапазоне: установлен нелинейный характер зависимостей скорости реакции от каталитического предшественника, экстремальные зависимости скорости от давления CO, концентрации метанола и трифенилфосфина, S-образный характер зависимостей скорости от концентрации моногидрата п-толуолсульфокислоты. С целью детального изучения влияния последнего компонента системы на скорость реакции автором было предпринято исследование влияния концентрации свободной воды и в результате получена экстремальная зависимость. В главе проведено сопоставление полученных

результатов с имеющимися в литературе данными. На основе современных представлений о механизме гидрокарбалкоксилирования и результатов собственных исследований автор предлагает маршрут реакции и соответствующее ему кинетическое уравнение, имеющее вид дробной функции. Представленная обработка кинетических результатов подтвердила соответствие данных по скоростям реакции, полученных экспериментально и рассчитанных по кинетическому уравнению. В результате этой обработки получен ряд значений эффективных констант скорости реакции. Температурные зависимости отдельных эффективных констант позволили оценить эффективные энергии активации, в результате анализа которых автором получены изменения энтальпий реакций лигандного обмена между малоактивными палладиевыми комплексами. Этот результат следует считать одним из наиболее значимых в представленной работе. Полученный в результате ряд стабильности комплексов палладия в реакционной массе гидрокарбометоксилирования циклогексена несколько отличается от установленного ранее в сходных условиях при использовании в качестве спиртовой составляющей циклогексанола. На основе массивов данных по влиянию различных компонентов системы на скорость реакции автором получена кинетическая модель процесса и показана ее работа на всем протяжении времени реакции. Кинетическая модель процесса и разработанный синтез, позволяющий получать метилциклогексанкарбоксилат с выходом 99 %, представляются одними из наиболее ценных практических результатов работы.

В главе 4 «Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота» рассмотрено влияние реагентов и компонентов каталитической системы на скорость и дифференциальную селективность реакции гидрокарбометоксилирования октена-1, сопровождающейся образованием трех изомерных сложных эфиров, дано обсуждение результатов этих исследований. Автором установлен первый порядок реакций образования изомерных эфиров по октену-1 и ацетату палладия (II), экстремальные зависимости скоростей образования эфиров от давления CO и концентраций метанола, трифенилфосфина

и моногидрата п-толуолсульфокислоты. В исследуемом диапазоне условий автором установлено региоселективное протекание реакции по наиболее ценному из образующихся сложных эфиров – метилпеларгонату. Автором получены зависимости влияния различных компонентов системы на селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 по этому продукту. Показано, что селективность реакции не зависит от концентрации октена-1, снижается с увеличением давления CO, концентрации метанола и моногидрата п-толуолсульфокислоты, возрастает линейно при увеличении концентрации ацетата палладия (II) и нелинейно с повышением концентрации трифенилфосфина. Полученные результаты сопоставлены автором с существующими литературными данными и интерпретированы в рамках многомаршрутного механизма гидрокарбалкоксилирования, включающего реакцию изомеризации октена-1 в октен-2, и реакции образования изомерных сложных эфиров из этих алкенов под действием используемой каталитической системы. Объяснение наблюдаемым закономерностям дано автором на основании современных литературных данных о механизме гидрокарбалкоксилирования алкенов, представлений о сольватирующем действии спиртов, электронном и стерическом эффекте лигандов координационной сферы каталитических палладиевых комплексов и собственных выводов, сделанных при исследовании модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена. В частности, установленное отсутствие существенного влияния температуры на селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 автор объясняет «сложным дробно-рациональным характером уравнений скорости», что было подтверждено им в главе 3. Наиболее ценными результатами исследований, описанными в данной главе, следует считать полученную модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 как систему уравнений, связывающих функцию селективности с концентрацией каждого из компонентов системы, и разработанный селективный синтез метилпеларгоната.

В заключении представлены основные результаты работы и выводы.

Приложения диссертации содержат масс-спектры компонентов реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1, примеры хроматограмм анализа реакционной массы исследуемых реакций и подробные кинетические результаты всех проведенных экспериментов.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

В работе получены новые экспериментальные данные по кинетике протекания процессов гидрокарбалкоксилирования алкенов: выявлены количественные аспекты влияния концентрации реагентов и компонентов палладийсодержащих каталитических систем на скорость модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне температур 358-398 К и реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 в диапазоне температур 333-373 К. Автором обоснованы маршруты протекания исследуемых реакций, получено кинетическое уравнение гидрокарбометоксилирования циклогексена и интерпретированы наблюдаемые закономерности изменения селективности гидрокарбометоксилирования октена-1. Следует отметить, что автором впервые зафиксирован параболический характер зависимости скорости реакции от низких концентраций моногидрата п-толуолсульфокислоты, что нашло свое выражение в полученном автором кинетическом уравнении реакции. Установленные температурные зависимости эффективных констант кинетического уравнения гидрокарбометоксилирования циклогексена позволили определить эффективные энергии активации и оценить изменения энтальпии в реакциях образования палладиевых комплексов путем лигандного обмена.

С научной и практической точек зрения важным результатом работы является разработка синтезов метилциклогексанкарбоксилата и метилпеларгоната в мягких условиях с высокими выходами. Важным достижением работы является установление зависимостей селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентраций каждого из реагентов и компонентов каталитической системы. Детальный кинетический анализ и полученные на его основе адекватные

кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена и модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 (аналоги последней в литературных данных по гидрокарбалкоксилированию на сегодняшний день отсутствуют), являются особой заслугой автора.

Практическая ценность работы

Автором получен большой массив ценных экспериментальных данных, разработаны синтезы продуктов, представляющих практический интерес: метилциклогексанкарбоксилат может рассматриваться как добавка для повышения октанового числа топлива и присадки к полимерам, а метилпеларгонат можно использовать как полупродукт в синтезе лекарственной субстанции. В разработанном автором синтезе метилпеларгоната побочными продуктами являются лишь два изомерных сложных эфира, количество которых удалось свести к минимуму. В разработанной методике синтеза метилциклогексанкарбоксилата побочные продукты отсутствуют вовсе. Это определяет ресурсосберегающий характер предлагаемых процессов и представляет значительный интерес для их последующего промышленного внедрения. Предложенная автором кинетическая модель работает не только в области начальных скоростей реакции, но и на всем ее протяжении. Эта модель является основой для расчёта и оптимизации узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата в мягких условиях и может рассматриваться как прогностическая, позволяющая определять область оптимальных условий эффективного протекания процесса. Разработанная модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 в мягких условиях необходима как основа для оценки области условий, обеспечивающих высокую селективность процесса по основному продукту, а, следовательно, определяющих возможности экономичного использования реагентов и снижения количества побочных продуктов.

Теоретические и методологические подходы, отработанные в диссертации, могут использоваться при исследовании реакций получения и других ценных химических продуктов.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов, представленных в диссертации

Постановка работы, проведение экспериментов и изложение материала диссертации отличаются логичностью и последовательностью. Состав реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 надежно установлен с применением хроматографического и масс-спектрометрического методов анализа. Достоверность хроматографических и кинетических данных подтверждена расчетами статистических характеристик. Для всех установленных значений кинетических характеристик приведены доверительные интервалы. Квалифицированный анализ кинетических результатов позволил сформулировать и обосновать выводы работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в шести статьях перечня ВАК и доложены на семнадцати конференциях, включая международные и всероссийские.

Замечания по содержанию работы

1. На стр. 88 ошибка: ссылка на уравнение (3.52), которого нет. Очевидно, должно быть (3.45)?
2. На стр. 89 в таблице (3.7) даны ссылки на уравнения (3.51) и (3.52), которые в диссертации отсутствуют.
3. В диссертации автор не придерживается строго международной системы единиц физических величин в химии, рекомендуемой ВАК.

4. Коэффициент корреляции 0,9982 для зависимости, приведенной на рис. 4.5, не имеет физического смысла, так как функция не изменяется при изменении значения аргумента.

5. В заголовке раздела 3.2 диссертации используется понятие «Механизм реакции», что не совсем корректно. Автор признает, что при обсуждении полученных им кинетических закономерностей применяет известный гидридный механизм гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования алкенов. Поэтому его вкладом является только разработка маршрутов протекания изучаемых реакций и их кинетическое исследование.

Заключение

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку полученных соискателем результатов и не снижают научной и практической значимости работы. В целом работа является актуальной и представляет значительный интерес для решения проблемы создания новых процессов в области C_1-химии. Отдельные результаты, представленные в диссертации, имеют значение, выходящее за круг работы, и могут оказаться полезными, например, при изучении химического поведения соединений палладия в средах, содержащих сольватирующий агент.

Автореферат диссертации и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Демерлия А.М. «Кинетические закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алкенов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения поставленных задач исследования, имеющих существенное значение для соответствующей области знаний – физической химии. По своему содержанию, уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа

Демерлия А.М. в полной мере отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Демерлий А.М. – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Добрыднев Сергей Владимирович
Д.х.н., профессор кафедры
«Фундаментальная химия»,
заведующий лабораторией
физико-химических методов исследования
Новомосковского института (филиала)
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
301665, Россия, Тульская область,
г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
Тел.: (48762) 4 66 93
E-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

С.В. Добрыднев

Подпись руки д.х.н., профессора
С.В. Добрыднева заверяю,
Ученый секретарь, к.т.н. О. В. Дмитриева