

ОТЗЫВ

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - Физическая химия Демерлий А.М. «Кинетические
закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алкенов»
(по автореферату)

Гомогенные каталитические реакции играют важную роль в реакциях тонкого органического синтеза. Каталитическая реакция гидрокарбоалкоксилирования ненасыщенных соединений открывает путь к получению различных сложных эфиров исходя из метанола, окиси углерода и алкенов. Подобно другим гомогенным каталитическим реакциям она протекает в довольно мягких условиях и с высокой скоростью. Для этой реакции характерно использование многокомпонентных катализаторов, например $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-PPh}_3$ или $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3$, причем роль отдельных компонентов не вполне ясна. Более того, она протекает по сложному многостадийному механизму при участии большого числа интермедиатов. Наличие в составе каталитических систем трифенилфосфина свидетельствует о том, что соединения двухвалентного палладия являются лишь предшественниками истинных катализаторов, соединений $\text{Pd}(0)$. Между тем, для промышленного использования и разработки технологии процессов необходимо детальное понимание механизма реакции и при этом невозможно обойтись без трудоемких кинетических исследований, поэтому актуальность и практическая ценность этой научной работы вполне очевидны.

Автором изучены кинетика и механизм гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 в метилциклогексанкарбоксилат и метилпеларгонат в диапазоне температур 358-398 и 333-373 К соотв. Продукты этих реакций представляют интерес в качестве пластификатора полимеров и важного полупродукта в синтезе биологически активных соединений. Каталитические системы, использованные в этих реакциях отличались по составу: $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3$, в качестве промотора применяли TsOH . Система на основе ацетата палладия отличается более высокой каталитической активностью. В ходе детальных исследований установлены основные кинетические закономерности реакций гидрокарбоксиметилирования. Зависимости скорости реакции от концентраций PPh_3 , метанола и давления CO в обоих случаях описываются кривыми с максимумом. К сожалению, при обсуждении основных результатов автор слегка запутался в описании многочисленных кинетических зависимостей. Зависимость скорости превращения циклогексена в метилциклогексанкарбоксилат от концентрации $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ явно носит асимптотический характер (см. рис.1 на стр.7), но в разделе «Основные результаты и выводы» автореферата на стр.19 использовано выражение «увеличение концентрации $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ приводит к **снижению роста скорости** гидрокарбометоксилирования циклогексена», которое в отсутствие графика можно трактовать по-разному. И далее: если реакции образования каждого из трех изомерных сложных эфиров из октена-1 действительно имеют первый порядок по $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (стр.14), то непонятно каким

образом при этом селективность по метилпеларгонату может **линейно расти** с увеличением концентрации того же ацетата палладия (см. стр.19). Скорость изученных реакций гидрокарбометоксилирования описана сложными кинетическими уравнениями, подтверждающими гидридный механизм процесса. В ходе работы определены условия, обеспечивающие высокоселективное получение метилпеларгоната. Результаты, полученные автором при исследовании кинетики и механизма каталитических реакций с участием CO, не только внесли ощутимый вклад в развитие теории таких процессов, но и заложили основы новых ресурсосберегающих и экологически безопасных способов получения ценных химических продуктов. Отмеченные недостатки в тексте не носят принципиального характера и практически не сказываются на оценке работы. Диссертационная работа выполнена на высоком современном уровне и в целом производит очень хорошее впечатление. Ее автор А.М. Демерлий вполне достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Старший научный сотрудник лаборатории
металлокомплексного катализа ФБГУН ИОНХ РАН
им. Н.С. Курнакова к.х.н. Столяров Игорь Павлович.

Столяров

Тел. 8(495)955-48-65, адрес эл. почты stolarov-igic.ras@rambler.ru

Почтовый адрес Института: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31

Подпись руки тов. _____
УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

Столярова И. П.

