

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии
наук, академик РАН



С.Н. Хаджиев

2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа Демерлия А.М. посвящена исследованию кинетических закономерностей реакций гидрокарбометоксилирования алкенов с образованием метиловых эфиров карбоновых кислот.

Продукты реакций гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений, содержащие сложноэфирную группу, находят широкое применение как компоненты смазочных масел, пластификаторы полимеров, добавки к топливам, полупродукты в различных органических синтезах, в частности лекарственных веществ. Традиционные пути синтеза подобных продуктов отличаются многостадийностью, что приводит к поиску альтернативных способов получения. В этом плане синтезы с использованием оксида углерода (II) открывают широкие возможности одностадийного введения в различные органические структуры кислородсодержащих функциональных групп. В свою очередь, способы получения оксида углерода (II) ориентированы на возобновляемые сырьевые источники и в перспективе позволят отказаться от традиционного нефтяного сырья. Это обуславливает актуальность проведенных Демерлием А.М. исследований, имеющих перспективу дальнейших работ прикладного характера.

В работе автором получены новые фундаментальные знания в области кинетических закономерностей гидрокарбалкоксилирования алкенов. Впервые в широких температурных диапазонах исследованы кинетические закономерности реакций гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 с использованием палладиевых катализаторов: 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, установлены закономерности влияния этих компонентов на селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 по основному и наиболее ценному продукту – метилпеларгонату. Автором предложен механизм исследуемых реакций, получено кинетическое уравнение и кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1, разработаны синтезы метилциклогексанкарбоксилата и метилпеларгоната в мягких условиях.

Представленная диссертация изложена на 206 страницах. Список литературы включает 177 наименований. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и четырех приложений, содержит 36 рисунков, 21 таблицу и 6 схем.

Во *введении* обоснованы актуальность разработки процессов на основе СО и выбор темы исследований; показаны научная новизна и практическая значимость работы; сформулированы цель и основные задачи работы, положения, выносимые на защиту; представлены данные по оценке достоверности результатов, их апробации и используемым методам исследования.

В *главе 1 «Современные представления о реакциях карбонилирования ненасыщенных соединений» (литературный обзор)* описаны различные реакции с участием СО, показано практическое значение реакций гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования, представлены данные о каталитических системах гидрокарбалкоксилирования, факторах, влияющих на их эффективность, отражены современные представления о механизме гидрокарбалкоксилирования, влиянии различных факторов на скорость и селективность этих реакций. На основании представленного обзора автор делает вывод о неоднозначности интерпретации влияния промотирующих добавок, спиртов, реакционной среды и температуры на реакции гидрокарбалкоксилирования алкенов, обосновывает выбор объектов исследования и используемых каталитических систем, намечает направление исследований.

Глава 2 «Методика исследования гидрокарбалкоксилирования циклогексена и октена-1» посвящена описанию методики кинетических экспериментов и физико-химических методов анализа реакционной массы – газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В главе представлена схема установки гидрокарбалкоксилирования алкенов, приведены сведения о применяемых реактивах, методах их очистки и критериях чистоты,

оценке точности и воспроизводимости хроматографического анализа и кинетического эксперимента.

В главе 3 «Кинетика реакции гидрокарбонметоксилирования циклогексена при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - n$ -толуолсульфокислота» приведены результаты систематических исследований влияния реагентов, катализатора, промотирующих добавок и температуры на скорость гидрокарбонметоксилирования циклогексена, представлено обсуждение этих результатов. Автором установлено, что в диапазоне температур 358-398 К скорость реакции нелинейно возрастает с увеличением концентрации катализатора, проходит через максимумы при увеличении давления CO, концентрации метанола и промотирующей добавки трифенилфосфина. Большое внимание автор уделяет влиянию моногидрата *n*-толуолсульфокислоты. Так, был установлен S-образный характер зависимостей скорости реакции от концентрации этого компонента, и в отличие от своих предшественников, аппроксимирующих прямой линией участки этих кривых в области низких концентраций кислоты, автор использует параболическую функцию, выдвигая тем самым предположение о втором порядке реакции по моногидрату *n*-толуолсульфокислоты. Для уточнения характера влияния этого компонента автор проводит эксперименты с добавлением в реакционную массу свободной воды и получает зависимость скорости от концентрации воды, проходящую через максимум. Объяснение наблюдаемым закономерностям автор дает на основе гидридного механизма гидрокарбонметоксилирования алкенов и реакций лигандного обмена между палладиевыми комплексами. Автором получено кинетическое уравнение реакции и показано его соответствие экспериментальным результатам, произведена оценка эффективных констант кинетического уравнения. Температурные зависимости этих констант позволили определить эффективные энергии активации исследуемой реакции и на их основе – изменения энтальпий реакций лигандного обмена между каталитически неактивными палладиевыми комплексами и ряд их стабильности. На основе полных массивов данных по влиянию различных участников реакции на ее скорость автором получена кинетическая модель процесса, работающая на всем протяжении реакции. В результате проведенных исследований автором установлена область условий, позволяющих получать метилциклогексанкарбоксилат с выходом 99 %.

В главе 4 «Кинетика реакции гидрокарбонметоксилирования октена-1 при катализе системой $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - n$ -толуолсульфокислота» представлены результаты исследования влияния реагентов и компонентов каталитической системы на скорость и селективность реакции гидрокарбонметоксилирования октена-1, протекающей с образованием трех изомерных сложных эфиров, приводится обсуждение полученных результатов. Автором установлен первый порядок реакции по алкену и катализатору, экстремальные зависимости скоростей образования эфиров от концентраций метанола, трифенилфосфина, моногидрата

п-толуолсульфоокислоты и давления CO. Показано, что в диапазоне температур 333-373 К реакция протекала региоселективно по метилпеларгонату. Автором получены зависимости селективности по этому продукту от концентраций различных компонентов системы и соответствующие им уравнения, связывающие функцию дифференциальной селективности реакции с концентрацией каждого ее участника и составившие модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1. Объяснение полученным результатам дано на основании представлений о механизме гидрокарбалкокислирования линейных алкенов с применением выводов, полученных на модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена. В результате анализа полученных результатов автором установлена область оптимальных условий синтеза метилпеларгоната и получен выход этого продукта 96,5 %.

В заключении диссертации автор формулирует выводы и основные результаты работы, намечает дальнейшие направления использования полученных результатов.

Диссертация содержит также четыре **Приложения**, в которых приведены масс-спектры компонентов реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1, хроматограммы анализа реакционной массы исследуемых реакций, кинетические результаты проведенных экспериментов.

По результатам исследований опубликовано 23 работы, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и 17 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Полученные результаты вносят вклад, прежде всего, в развитие представлений о кинетике реакций с участием CO и алкенов, а также в исследование термодинамических свойств комплексных соединений переходных металлов в многокомпонентных органических системах, содержащих сольватирующий агент. Полученные данные позволили автору уточнить отдельные детали предлагаемого в литературе механизма гидрокарбометоксилирования алкенов. Так, установленные кинетические закономерности позволили сделать вывод о роли метанола не только как реагента, но и сольватирующего агента по отношению к каталитическим палладиевым комплексам в среде толуола. При интерпретации данных о влиянии трифенилфосфина и оксида углерода (II) на селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 автором сделан вывод о доминирующем вкладе электронного эффекта по сравнению со стерическим.

Практическое значение результатов диссертационной работы заключается в разработке кинетической модели гидрокарбометоксилирования циклогексена и модели селективности реакции гидрокарбометоксилирования октена-1. Кинетическая модель является основой для расчёта и оптимизации узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата. Разработанная модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 позволяет оценить совокупность условий достижения высокой селективности процесса по основному продукту. Обе модели разработаны

для реализации процессов в мягких условиях с наибольшим выходом целевого продукта, что при дальнейшем практическом их использовании отвечает целям минимизации количества побочных продуктов при оптимальном использовании оборудования и экономии сырья. Образующиеся в результате исследуемых реакций продукты представляют практический интерес: метилциклогексанкарбоксилат – как добавка к топливам и присадка к полимерам, а метилпеларгонат – как полупродукт в синтезе ванилиламида пеларгоновой кислоты, применяемого в качестве компонента лекарственных мазей. Это позволяет рассчитывать на промышленное внедрение результатов представленной работы в будущем.

Результаты работы могут быть использованы на промышленных предприятиях Тульской области ОАО «Пластик» и ОХК «Щекиноазот», нефтеперерабатывающих предприятиях «КиришиНОС» (Ленинградская область), Рязанский НПЗ, Московский НПЗ, фармацевтических предприятиях ООО «Технопарк-Центр» (Москва), ОАО «Усолье-Сибирский химико-фармацевтический завод» (Иркутская область).

Научные результаты работы могут быть полезны специалистам высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов, занимающихся проблемами карбонилирования органических соединений, изучением кинетики органических реакций и термодинамики комплексных соединений: РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. На стр. 88 ошибочно дана ссылка на уравнение (3.52), которое отсутствует в тексте диссертации.
2. На стр. 89 в заголовке таблицы 3.7 указаны номера уравнений (3.51) и (3.52), отсутствующие в диссертации.
3. На стр. 112 указано, что удалось достичь региоселективности по метилпеларгонату 96 %, и далее написано, что в контрольном опыте выход целевого продукта составил 96,5 %. При указанной селективности выход целевого продукта не мог превышать 96 %.

Заключение

Сделанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивая существа работы и основных выводов. Замечаний принципиального характера по диссертационной работе Демерля Антона Михайловича нет. Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в научных публикациях автора. Автореферат диссертации в полной мере отражает

содержание диссертации. Полученные автором результаты неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

В диссертационном исследовании поставлена и решена важная задача получения новых данных о кинетических закономерностях гидрокарбометоксилирования алкенов, продуктами которого являются коммерциализуемые сложные эфиры. Полученные модели процессов являются необходимой основой для разработки технологии одностадийного синтеза этих продуктов в мягких условиях.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Демерлия А.М. в полной мере соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Считаем, что диссертация «Кинетические закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алкенов» Демерлия А.М. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Представленные в работе результаты актуальны и достоверны, отличаются научной новизной и практической значимостью.

Результаты диссертационной работы Демерлия А.М. отвечают паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в отношении п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и п.11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Считаем, что Демерлий Антон Михайлович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и единогласно одобрен на научном семинаре лаборатории «Металлорганического катализа» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН «03» февраля 2017 г., протокол №17-1.

Председатель:

Доктор химических наук (02.00.08),
Заведующий лабораторией
«Металлорганического катализа»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Института нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН



/Нифантьев Илья Эдуардович/

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, д. 29
Телефон: +7(495) 954-42-75, e-mail: inif@ips.ac.ru

Секретарь семинара:
Кандидат химических наук (02.00.08),
Старший научный сотрудник лаборатории
«Металлорганического катализа»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Института нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН

 /Миняев Михаил Евгеньевич/

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, д. 29
Телефон: +7(495) 954-42-75, e-mail: inif@ips.ac.ru

Подписи заверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

(гербовая печать)



 /Калашникова И.С./

«06» февраля 2017 г.