

## **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 обуславливает 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 гидрокарбокислирования 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  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - p$ -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 *p*-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

