

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.06, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 22 декабря 2015 года публичной защиты диссертации Киселева Станислав Андреевича «Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 10:00

Время окончания заседания: 12:00

На заседании диссертационного совета присутствовали 15 из 21 членов диссертационного совета, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия:

1. Водянкина О.В., председатель диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
2. Князев А.С., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
3. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04
4. Восмерилов А.В., доктор химических наук, 02.00.04
5. Коботаева Н.С., доктор химических наук, 02.00.04
6. Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04
7. Колпакова Н.А., доктор химических наук, 02.00.04
8. Полещук О.Х., доктор химических наук, 02.00.04
9. Мамаев А.И., доктор химических наук, 02.00.04
10. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04
11. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04
12. Сироткина Е.Е., доктор химических наук, 02.00.04
13. Смагин В.П., доктор химических наук, 02.00.04
14. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
15. Чайковская О.Н., доктор физико-математических наук, 02.00.04

**Заседание провела председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Водянкина Ольга Владимировна.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени - 15, против - нет, недействительных бюллетеней нет) диссертационный совет принял решение присудить С.А. Киселеву учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.06 на базе  
федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»  
Министерства образования и науки Российской Федерации  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 22.12.2015 г., № 36

О присуждении **Киселеву Станиславу Андреевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II»** по специальности **02.00.04 – Физическая химия**, принята к защите 16 октября 2015 года, протокол № 30, диссертационным советом **Д 212.267.06** на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 1986-1419 от 14.11.2008 г.).

Соискатель **Киселев Станислав Андреевич**, 1989 года рождения.

В 2011 году соискатель окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2015 году соискатель очно окончил аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в открытом акционерном обществе «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа», в департаменте лабораторных исследований, в должности ведущего научного сотрудника.

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета, в лаборатории каталитических исследований химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный

исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук **Аширов Роман Витальевич**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», химический факультет, лаборатория каталитических исследований, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

**Грингольц Мария Леонидовна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, главный научный сотрудник

**Крайкивский Петр Богданович**, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет», кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, доцент

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Акционерное общество «**Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии**» г. Москва, в своём положительном заключении, подписанном **Ананьевым Алексеем Владиленовичем** (доктор химических наук, первый заместитель директора по науке), указала, что изучение реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, инициируемой (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро-(ортоN,N-диметил-аминометилфенилметил)рутением, является актуальной научной проблемой. В результате проделанной соискателем работы проведена оценка и сравнение реакционной способности отличающихся по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации и сополимеризации. Полученные в работе результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся нефтехимическим синтезом, химической технологией, каталитическими исследованиями, проблемами переработки углеводов и

нефтехимии, в профильных лабораториях научно-исследовательских институтов, а также на химических и химико-технологических факультетах университетов.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 2 работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях – 2 (из них 2 статьи в журналах, входящих в библиографическую базу Web of Science), публикаций в материалах всероссийских и международных конференций – 5. Общий объем работ – 1,38 п.л., авторский вклад – 0,72 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Аширов Р.В., Земляков Д.И., Ляпков А.А., **Киселев С.А.** Кинетика метатезисной полимеризации 5,6-ди(метоксикарбонил)бицикло-[2.2.1.]гепт-2-енов на оригинальном катализаторе типа Ховейды–Груббса II // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 494-499. – 0,38 / 0,19 п.л.

в переводной версии журнала:

Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., **Kiselev S.A.** Kinetics of the metathesis polymerization of 5,6-Di(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-enes on an original Hoveyda-Grubbs II type catalyst // Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54, Is. 4. – P. 469-474. – DOI: 10.1134/S0023158413040010

2. Ashirov R.V., Zemlyakov D. I., Lyapkov A.A., **Kiselev S.A.**, Vervacke D. The Relative Reactivity of 2,3-Dicarbomethoxy-5-norbornenes in Metathesis Polymerization using the Original N-chelating Ruthenium Carbene Complex // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131, Is. 8. – P. 40130-40137. – 0,56 / 0,28 п.л. – DOI: 10.1002/app.40130

На автореферат поступили 7 положительных отзывов. Отзывы представили: 1. **З.П. Пай**, д-р техн. наук, заведующая отделом каталитических процессов тонкого органического и биоорганического синтеза Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск и **Е.Г. Жижина**, д-р хим. наук., ведущий научный сотрудник, руководитель группы катализаторов и процессов на основе гетерополиоксидов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, с замечанием о наличии в тексте автореферата ряда грамматических ошибок. 2. **Б.М. Булычев**, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов, химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва, с замечаниями об отсутствии в качестве объекта исследования диэтилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты; о

нестабильности катализаторов метатезиса в среде хлороформа и продуктов его разложения на воздухе. 3. **В.В. Племенков**, д-р хим. наук, профессор кафедры химии химико-биологического института Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта, г. Калининград, *с замечаниями*: о необходимости включения нескольких молекул для выявления влияния разветвленности заместителя на реакционную способность, поскольку в данной работе рассматривается только один пример; о критериях, на основе которых был выбран дейтерохлороформ в качестве растворителя, возможно ли было не использовать растворитель. 4. **Б.Н. Соломонов**, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Химического института имени А.М. Бутлерова, г. Казань, *с вопросами*: В чем заключается преимущество использованного в работе карбенового комплекса с N-хелатирующим лигандом по сравнению с другими комплексами Ховейда-Граббса? Почему не были выбраны коммерчески доступные катализаторы? В таблице 5 на стр. 18 автореферата приведены константы сополимеризации, правомочно ли в данном случае использование методов расчета констант сополимеризации в варианте, непредназначенном для высоких степеней конверсии? 5. **И.А. Арутюнов**, д-р техн. наук, профессор, руководитель лаборатории поли-альфаолефинов Объединенного центра исследований и разработок ОАО НК «Роснефть», г. Москва, *с замечаниями*: о целесообразности проведения квантово-химических расчетов для подтверждения выдвинутой гипотезы влияния длины эфирного заместителя на величину энергии активации; о необходимости указать критерии, на основе которых производился выбор соотношения мономер-катализатор; о необходимости пояснения величин эффективных констант  $k_e$  для C<sub>5</sub> и C<sub>8</sub> диэфиров экзо-экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты в сравнении с аналогичными показателями для C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> диэфиров. 6. **В.Е. Катаев**, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова», г. Казань, *с замечаниями*: о возможности использования других критериев вместо эффективной константы, равной частному наблюдаемой константы и произведению начальных концентраций мономера и катализатора, для оценки реакционной способности; о необходимости оценки погрешности измерения энергии активации и предэкспоненциального множителя, а также эффективных констант, на основе которых проводился расчет активационных параметров; о

правомерности использования полученных кинетических данных для подбора и оптимизации производственных показателей процесса полимеризации. 7. **Л.А. Круглякова**, д-р хим. наук, профессор, декан факультета химических технологий, заведующая кафедрой физической и аналитической химии Сибирского государственного технологического университета, г. Красноярск, с вопросами: будут ли соблюдаться найденные кинетические закономерности при осуществлении процесса в производственном масштабе? Если полимеризация для всех эфиров, приведенных в табл.2, протекает по единому механизму, то почему наблюдается изменение энергии активации в 1,5 раза и предэкспоненциального множителя в 2 раза в ряду изученных соединений? Почему пентилловый и октиловый эфиры обладают величинами  $\ln A$ , не характерными для переходного состояния в виде для шестичленного внутримолекулярного комплекса? О не совпадении эффективных констант скорости, рассчитанных по приведенным в табл. 2 и 3 активационным параметрам? На с. 14 автор утверждает, что в ряду эфиров донорные свойства карбонильного кислорода будут возрастать из-за увеличения индуктивного эффекта растущего радикала, однако, известно, что удлинение алифатического радикала слабо влияет на величину  $\sigma^*$  заместителя, к тому же индуктивный эффект практически не передается через карбоксильную группу? О природе компенсационного эффекта между энергией активации и предэкспоненциальным множителем? Что может быть его следствием?

Авторы отзывов отмечают большой объем экспериментальных данных, полученных с помощью современных экспериментальных методов, высокий уровень исследовательской техники, включающей не только получение результатов, но также их обработку, существенный вклад в развитие области применения рутениевых катализаторов для получения функционализированных полимеров.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что: М.Л. Гринголец является признанным специалистом в области исследования физико-химических закономерностей каталитической полимеризации и сополимеризации норборненов на рутениевых катализаторах для создания функциональных полимерных и композитных материалов; П.Б. Крайкивский является специалистом в области исследования механизмов активации координационных связей в металл-органических соединениях, используемых в качестве катализаторов полимеризационных процессов,

механизмов и закономерностей олигомеризации и полимеризации органических соединений; Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии является одним из передовых научно-исследовательских центров России, занимающихся разработкой технологий и оборудования, используемых в ядерной промышленности. В число сотрудников института входят специалисты в области катализа комплексными соединениями переходных металлов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*определен* критерий для сравнения реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты;

*проведено* сравнение реакционной способности отличающихся по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты;

*установлено* влияние пространственного расположения эфирных заместителей диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты заместителя на константу сополимеризации.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*установлено*, что увеличение длины алифатического радикала эфирного заместителя не приводит к существенному росту реакционной способности 2,3-норборнендикарбоновой кислоты;

*выявлена* связь между значением энергии активации, величиной предэкспоненциального множителя и строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты;

*определен* статистический характер распределения звеньев в сополимерах, полученных из бинарных смесей пространственных изомеров эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*представлены* результаты, на основании которых возможна промышленная реализация процесса получения полимеров на основе эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты;

*определена* возможность получения сополимера из смеси экзо- и эндо-изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Результаты фундаментальных исследований, полученных в работе,

могут быть рекомендованы для использования в научных исследованиях в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институте катализа им Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск), Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) и др.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:** результаты получены на сертифицированном оборудовании с использованием обоснованных калибровок. Результаты исследований, научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на полученном экспериментальном материале и находятся в согласии между собой. Достоверность материалов, представленных в диссертационной работе Киселева С.А., базируется на согласовании теоретических представлений и экспериментальных данных, для получения которых использовались методы ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и гельпроникающей хроматографии.

**Научная новизна работы** заключается в применении каталитического рутениевого комплекса с N-хелатирующим лигандом, устойчивого к действию сложноэфирных групп, для получения полимеров из эфиров 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, обосновании критерия для оценки реакционной способности исследуемых эфиров, исследовании влияния ориентации и структуры эфирного заместителя на реакционную способность эфиров 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации, а также взаимного влияния структуры эфиров в реакции сополимеризации.

**Личный вклад соискателя состоит в:** написании литературного обзора по теме диссертации, проведении синтезов эфиров 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, оценке реакционной способности эфиров 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислотой посредством спектроскопии ЯМР. Результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены С.А. Киселевым самостоятельно. Постановка задач исследований проведена соискателем совместно с научным руководителем. Полный объем эксперимента по представленным в диссертации результатам выполнен лично соискателем.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение

задачи, связанной с установлением связи между строением и реакционной способностью эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в метатезисной полимеризации, инициируемой рутениевым комплексом типа Ховейда-Граббса II, имеющей значение для развития физической химии и химической технологии полимеров.

На заседании 22.12.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить **Киселеву С.А.** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Водянкина Ольга Владимировна

Ученый секретарь

диссертационного совета

Мальков Виктор Сергеевич

22.12.2015 г.

