

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Киселева С.А. «**Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикабоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Метатезис олефинов в последние несколько десятилетий нашел многочисленные применения в органическом синтезе и полимерной химии, поскольку зарекомендовал себя как эффективный путь для создания углерод-углеродных связей. Одним из важных направлений метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Разработка катализаторов на основе рутения, устойчивых к влиянию полярных групп, открыла возможность синтеза функционализированных полимеров с уникальными свойствами. Именно поэтому возрос интерес к эфирам 2,3-норборнендикарбоновой кислоты как к возможному и доступному сырью для получения полимеров путем метатезисной полимеризации. Мономеры, получаемые из малеинового ангидрида или соответствующего эфира малеиновой кислоты и дициклопентадиена, являются легкодоступными в промышленных масштабах. Сейчас из полимеров на основе 2,3-норборнендикарбоновой кислоты изготавливают различные электротехнические изделия, изоляционные материалы, конструкционные пластмассы, клеи и стоматологические материалы.

Определяющим параметром процесса получения полимеров является скорость полимеризации. Поэтому изучение связи реакционной способности со строением реагентов при полимеризации эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, проведенное в работе Киселева Станислава Андреевича, является *актуальной* научной задачей. Понимание физико-химических закономерностей этой взаимосвязи позволит осуществить эффективный синтез веществ с заданными свойствами.

Следует отметить большой объем представленного экспериментального материала, обладающего *высокой научной ценностью*. Так, впервые исследованы физико-химические особенности метатезисной полимеризации с раскрытием цикла разных по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты с использованием в качестве катализатора комплекса Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(*орто*-N,N-диметиламинометилфенилметил) рутения.

При этом обосновано использование эффективной константы k_e , равной частному от деления наблюдаемой константы полимеризации k_o на произведение начальных концентраций мономера и катализатора, в качестве критерия сравнения реакционной способности. Установлено, что удлинение алифатического радикала не приводит к существенному изменению реакционной способности, но вызывает рост активационных параметров полимеризации рассмотренных мономеров, в то время как включение в молекулу мономера разветвленного заместителя оказывает значительное влияние как на реакционную способность, так и на активационные параметры.

Кроме того, в работе впервые исследована сополимеризация изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, определены константы относительной активности (k сополимеризации), установлен статистический характер распределения мономерных звеньев в сополимерах, получаемых из бинарных смесей изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена.

Полученные в работе данные являются *практически значимыми*, поскольку могут быть использованы для выбора технологической схемы процесса полимеризации и определения его оптимальных условий. На основе полученных физико-химических закономерностей можно оценивать реакционную способность и активационные параметры полимеризации других функционализированных производных норборнена. Кроме того, показана принципиальная возможность получения сополимера из мономерной смеси, состоящей из экзо,экзо- и эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборненов, что практически важно, поскольку именно смесь этих эфиров является дешевым нефтехимическим сырьем.

Автореферат позволяет сделать вывод о том, что работа проведена *на высоком научном уровне*, в ней использованы современные физико-химические методы исследования (ЯМР-спектроскопия, жидкостная хроматография, гелепроницающая хроматография и др.). В свете сказанного Киселев С.А. предстает грамотным специалистом-химиком. Даже ограниченный объем реферата позволил оценить его интересную диссертационную работу.

Судя по автореферату, исследования, проведённые в диссертационной работе, *актуальны* и представляют *теоретическую и практическую ценность*.

В качестве замечания можно сказать, что автор не очень внимательно вычитал автореферат, поскольку в тексте имеется ряд грамматических ошибок. В частности, «аррениусовские зависимости» нужно писать со строчной (маленькой) буквы в отличие от фразы «уравнение Аррениуса», где нужна прописная (заглавная) буква. В выводе 1 слово «использование» повторяется

дважды. В выводах 3 и 4 союз «также» нужно писать слитно. Такая же ошибка неоднократно встречается и в основном тексте. Тем не менее, это замечание ничуть не умаляет значимость представленной работы.

Объем выполненных работ, их научная новизна и высокий научный уровень позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа Киселева С.А. «Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикабоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор работы заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Зав. отделом каталитических процессов тонкого органического и биоорганического синтеза
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
зав. лаб., д.т.н.

(02.00.15 – Химическая кинетика и катализ)

Пай Зинаида Петровна

Адрес: 660090, г. Новосибирск, просп. Академика
Лаврентьева, 5. Телефон: 8 (383) 32-69-567;
E-mail: zpai@catalysis.ru

Ведущий научный сотрудник Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, руководитель
группы катализаторов и процессов на основе
гетерополикислот, д.х.н.

(02.00.15 – Катализ)

Жижина Елена Георгиевна

Адрес: 660090, г. Новосибирск, просп. Академика
Лаврентьева, 5. Телефон: 8 (383) 32-69-585;
E-mail: zhizh@catalysis.ru

Подписи зав. отделом, д.т.н. Пай З.П. и в.н.с.
д.х.н. Жижинной Е.Г. заверяю.
Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.


10.11.2015

Козлов Денис Владимирович