

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель директора  
Акционерного общества

«Ведущий научно-исследовательский  
институт химической технологии»



А.В. Ивакин

» ноября 2015 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Киселева Станислава Андреевича, выполненную на тему «Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II» и представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

#### Актуальность работы

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла – это процесс, в котором циклические олефины под действием металл-карбенового комплекса превращаются в линейный полимер. Полимеры, полученные таким способом, обладают уникальными свойствами. Например, поли-дициклопентадиен (поли-ДЦПД) это негнувшийся реактопласт с высоким значением ударной вязкости. В настоящее время такие компании как Hercules Inc, Nippon Zeon, Cymetech Materia, Hitachi Chemocal Co выпускают поли-ДЦПД под различными торговыми названиями. Разработка рутениевых катализаторов, стойких к действию многих функциональных групп, позволила использовать в качестве сырья для производства полимеров эфиры 2,3-норборнендикарбоновой кислоты. В настоящее время из этих полимеров изготавливают различные электротехнические изделия, изоляционные материалы, конструкционные пластмассы, клеи и даже материалы, используемые в стоматологии.

Основным способом получения полимеров посредством метатезисной полимеризации служит технология реакционного инжекционного формования (так называемая RIM), определяющим фактором которой является скорость полимеризации. Скорость полимеризации может зависеть как от строения мономера, так и от строения инициатора полимеризации.

В диссертационной работе Киселева С.А. в качестве инициатора полимеризации выбран карбеновый комплекс типа Ховейда-Граббса II (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметил-аминометилфенилметил) рутений, поскольку он характеризуется стойкостью к действию эфирных групп и легкодоступен на территории России. Поэтому изучение реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации, инициируемой представленным рутениевым комплексом, является актуальной научной задачей.

Диссертационная работа Киселева С.А. посвящена оценке и сравнению реакционной способности и активационных параметров различных по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.

Работа Киселева С.А. состоит из четырех глав, введения, заключения и выводов. Список цитируемой литературы содержит 148 источников. Материалы диссертации изложены на 132 страницах и включают 49 рисунков и 10 таблиц.

#### **Научная новизна**

Целью диссертационной работы является установление связи между строением диэфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и их реакционной способностью в процессе метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием катализатора метатезиса типа Ховейды-Граббса II. Достижение данной цели позволило получить следующие результаты, обладающие научной новизной:

1. Установлено, что удлинение алифатического радикала не приводит к существенному изменению реакционной способности рассмотренных мономеров, в то время, как разветвленность цепи заместителя наоборот оказывает значительное влияние на их реакционную способность.

2. Впервые исследована сополимеризация изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, определены константы относительной активности, установлен статистический характер распределения мономерных звеньев в сополимерах, получаемых из бинарных смесей изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена.

#### **Практическая значимость**

Полученные результаты могут быть использованы для подбора оптимальных условий процесса полимеризации, а так же для оценки реакционной способности и активационных параметров полимеризации других функционализированных производных норборнена.

Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о принципиальной возможности получения сополимера из мономерной смеси, состоящей из экзо,экзо- и эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборненов, что определяет высокую практическую значимость, так как именно смесь данных эфиров является наиболее доступным и дешевым нефтехимическим сырьем.

#### **Достоверность результатов работы**

Достоверность материалов, представленных в диссертационной работе Киселева С.А., базируется на согласовании теоретических представлений и экспериментальных результатов, полученных из кинетических кривых с применением метода ядро-магнитного резонанса.

Основные результаты работы опубликованы в 7 печатных работах, в том числе в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 5-и материалах различных конференций. Опубликованные работы и автореферат соответствуют содержанию диссертации.

В целом, диссертационная работа Киселева С.А., безусловно, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – Физическая химия.



### **Замечания по диссертации:**

1. В главе 3 для оценки реакционной способности используются эффективные константы роста цепи, которые включают в себя четыре истинные константы скорости. Более корректным способом оценки реакционной способности могло бы быть сравнение истинных констант, для вычисления которых могут быть использованы регрессионные методы математического анализа. Такой способ помог бы существенно упростить интерпретацию полученных результатов.

2. В главе 3 объясняется связь между величинами активационных параметров и строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, однако представленная гипотеза не является подтвержденной ни экспериментально (не показана связь между физико-химическими параметрами, например, такими, как химический сдвиг или величина индуктивного эффекта заместителя), ни расчетными способами (не проведены результаты квантово-химических расчетов или расчетов другими методами).

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую оценку работы.

### **Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования при создании отечественного производства полиэфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности РФ, таких как ООО «Томскнефтехим» (г. Томск), ООО «Тобольскнефтехим» (г. Тобольск).

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 СОРАН (г. Омск), Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) и др.

### **Заключение по диссертации**

На основании ознакомления с содержанием диссертации, автореферата, опубликованных автором работ можно сделать следующее заключение: диссертационная работа Киселева С.А. соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи установления связи между строением и реакционной способностью эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла на катализаторе типа Ховейда-Граббса II, имеющей существенное значение для развития фундаментальных и прикладных аспектов физической химии, а ее автор – Киселев С.А. – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация и отзыв ведущей организации – АО «ВНИИХТ» обсуждены и одобрены на заседании секции Научно-технического совета АО «ВНИИХТ» отделения «Ядерные материалы» (протокол № 7 от 12 ноября 2015 года)

Отзыв подготовил:

Ананьев Алексей Владиленович  
доктор химических наук,  
первый заместитель директора по науке



А.В. Ананьев

Сведения об организации:

Акционерное общество  
«Ведущий научно-исследовательский  
институт химической технологии»  
Каширское ш., д. 33, Москва, 115409  
Телефон: (499) 324 61 55 Факс: (499)324 54 41  
e-mail: INFO@VNIИHT.RU,  
<http://www.vniiht.ru>

Я, Ананьев Алексей Владиленович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку