

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Колосова Николая Александровича на тему: «Координационные соединения ванадия (+3, +4, +5) с лигандами OO-, ONO- и OON-типов как катализаторы реакции полимеризации и олигомеризации α -олефинов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Одним из динамично развивающихся направлений производства полимеров является разработка дешёвых, селективных и высокоактивных катализаторов, что позволяет улучшить качество уже известных полимеров, а также разработать технологию получения ранее неизвестных материалов. В этой связи, синтез новых доступных металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов является актуальной проблематикой и обуславливает практическую ценность рецензируемой работы.

В частности, комплексы ванадия с различными органическими лигандами представляют интересный в практическом плане класс пре-катализаторов полимеризации и олигомеризации α -олефинов. Активация этих соединений с помощью алюминийорганических соединений может вести к образованию каталитических систем, способных инициировать процессы образования уникальных каучуков, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и разнообразных олигомерных продуктов.

Работа Колосова Н.А. посвящена синтезу комплексных соединений ванадия в различных степенях окисления (+3, +4, +5) с производными тетраарилдиоксоландиола (-OO-), салигенина (-OO-) и 8-гидроксихинолина (-OON- и -ONO-), изучению их состава и структуры с применением современных физико-химических методов анализа и проведения исследования их каталитических свойств в присутствии активаторов и реактиваторов.

Одной из проблем, осложняющих работу с ванадий содержащими катализаторами, является лёгкость восстановления ванадия до низших степеней окисления под действием алюминийорганических соединений. Автором на примере

комплекса ванадия с 7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-оксихинолином было обнаружено протекание такого процесса уже в ходе их синтеза катализаторов и отмечено сильное влияние природы органического растворителя на состав, структуру и нуклеарность образующихся при этом комплексов ванадия (например **17-19**). Методики синтеза, выделения и установление строения этих продуктов являются, по нашему мнению, наиболее заметным научным достижением Колосова Н.А.

Анализ результатов испытаний, полученных таким образом комплексов ванадия в реакциях полимеризации олефинов, демонстрирует, что наибольшая активность наблюдается в случае использования в качестве лиганда производного 8-гидроксихинолина. При этом образцы ПЭ, полученные на таких ванадиевых системах, характеризуются высокими значениями температуры плавления (до 142.7 °С), относительно высокими молекулярными массами (M_w до 9.2×10^5). Одновременно с этим синтезированные катализаторы способны вести сополимеризацию этилена и гексена-1 с хорошей продуктивностью даже при высокой концентрации сомономера, превышающей концентрацию этилена в 20 раз. Полученные образцы сополимеров этилена и гексена-1 характеризуются высокими молекулярными массами $M_w \sim 7 \times 10^5$ и степенью включения гексена-1 до 12 %. Эти результаты работы, несомненно имеют большой практический интерес.

Структура многих из полученных координационных соединений ванадия доказана методом РСА и не вызывает сомнений.

По содержанию автореферата имеется несколько замечаний:

1. Большинство соединений ванадия, синтезированных в работе, представляют собой гигроскопические, нестойкие на воздухе соединения, существующими только в инертной атмосфере. Как это согласуется с заявленными целями работы по созданию эффективных каталитических систем для промышленного использования?
2. Рентгеноструктурное исследование всех трёх комплексов **17-19** является украшением диссертации. Хотелось бы знать мнение Автора о столь драматичном влиянии растворителей на строение образующихся комплексов. Кроме этого к недостаткам автореферата следует отнести отсутствие каких-либо данных о выходах образующихся ванадийсодержащих комплексов.

В целом, судя по автореферату, данные, полученные Колосовым Н.А., имеют как научное, так и практическое значение. Они могут быть использованы для направленного поиска новых пост-металлоценовых катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов. Сведения о пространственном строении комплексов и их каталитической активности важны для понимания общих принципов и механизмов реакции полимеризации непредельных мономеров.

В заключении отметим, что представленная к защите работа отвечает критериям новизны и актуальности, соответствует всем необходимым требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям («Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842). А её автор, Колосов Н.А., заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

10 февраля 2017 года

Доцент кафедры органической химии
Российского университета дружбы народов,
кандидат химических наук по специальности
02.00.03 – органическая химия

Зубков Федор Иванович

Почтовый адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.
Тел.: +7 916 142 03 86

Адрес электронной почты: fzubkov@sci.pfu.edu.ru

Наименование организации полное (сокращенное): Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (ФГАОУВО «РУДН»)

Должность: доцент кафедры органической химии

Подпись Зубкова Ф.И. заверяю,
Учёный секретарь Учёного совета
университета, профессор



Савчин В.М.