

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе 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 ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Колосова Николая Александровича посвящена синтезу, исследованию состава, строения и каталитической активности ряда комплексов ванадия в реакциях олигомеризации и полимеризации олефинов. Выбор комплексов ванадия продиктован тем, что с их использованием оказывается возможным получение ряда практически важных полимеров. Производство полимерных материалов, получаемых при полимеризации и сополимеризации олефинов превышает 140 миллионов тонн в год. При этом огромные усилия и средства вкладываются в разработку технологий новых полимерных материалов с улучшенными свойствами и свойствами, связанными с использованием изделий из полимеров в каких-то специфических условиях. Поскольку подавляющее количество технологий получения полимеров на основе олефинов связано с использованием каталитических процессов, то разработка новых каталитических систем относится к одной из важнейших задач технологии полимеризации полиолефинов. Работа, посвященная разработке пост-металлоценовых катализаторов на основе комплексов ванадия с лигандами, являющимися преимущественно полифункциональными алифатическими и ароматическими спиртами. Ранее эти лиганды были успешно использованы для получения пост-металлоценовых катализаторов на основе комплексов элементов IV группы. Выбор комплексов ванадия связан с тем, что они позволяют получать полимеры с уникальными свойствами, в частности синтетические каучуки и эластомеры. Поэтому, несмотря на некоторое снижение каталитической активности по сравнению с катализаторами на основе комплексов металлов IV группы, внимание к комплексам ванадия обосновано и позволяет существенно расширить возможности пост-металлоценовых катализаторов. На основании этого можно сделать вывод, что представленная работа связана с решением важнейших актуальных задач крупнотоннажной химической промышленности. Название работы и поставленные цели прямо указывают на прикладную направленность исследования, однако следует высоко оценить не только актуальность работы и ее практическую значимость, но научную новизну. Она связана с тем, что объектом исследования являются очень непростые каталитические системы, механизм активации которых, несмотря на огромные усилия, предпринимаемые специалистами, работающими в этой области, до сих пор окончательно не выяснен. Диссертанту удалось существенно продвинуться и в выяснении факторов, определяющих, активность пост-металлоценовых ванадиев содержащих катализаторов и в формировании эффективной методологии исследований в этом направлении. Научная новизна работы, прежде всего, связана с выявлением взаимосвязи факторов определяющих каталитическую активность ванадиевых комплексов и в синтезе новых каталитически активных комплексов, в выявлении условий их активации и условий потери активности. Большим успехом диссертанта является то, что ему удалось структурно охарактеризовать ряд каталитически

активных комплексов. Высказано вполне обоснованное предположение о возможности образования гетероядерных ванадий-литиевых и ванадий-магниевых комплексов в процессе синтеза комплексов-прекатализаторов. Найдены условия и реагенты, обеспечивающие реактивацию каталитических систем. Эти результаты позволяют отметить высокую научную новизну полученных автором работы данных и те перспективы, которые они открывают для дальнейших исследований.

Следует подчеркнуть, что в работе в принципе не может идти речь о получении какого-то самого эффективного катализатора, поскольку в технологии получения полиолефинов стоит задача получения очень широкого ассортимента полимерных и олигомерных материалов, предназначенных для использования для решения очень широкого круга задач. Поэтому варьирование катализаторов преследует не только задачу получения систем с высокой каталитической активностью, но задачу управления строением образующихся полимеров и олигомеров. Поэтому большим успехом могут считаться и каталитические системы с относительно невысокой активностью, но обеспечивающие получение полимеров с уникальными свойствами, собственно именно возможность получения уникальных полимерных материалов и является одной из причин внимания к катализаторам на основе комплексов ванадия.

Каталитически активные в реакциях полимеризации и олигомеризации олефинов комплексы ванадия (как и другие пост-металлоценовые катализаторы) обеспечивают протекание процессов только после активации их некоторыми металлорганическими соединениями магния или алюминия. Важным результатом является установление того, что образующиеся при синтезе комплексов ванадия хлориды лития или магния существенно повышают каталитическую активность систем. Несомненно, что эти результаты показывают направление дальнейших исследований по выявлению роли носителя катализатора, способов иммобилизации, активации и реактивации каталитических систем.

Развитие научного направления по синтезу пост-металлоценовых катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов невозможно без анализа всех опубликованных сведений по данному вопросу. Диссертант показал очень хороший профессиональный уровень при анализе доступной ему информации. Следует отметить логику в обсуждении литературных данных и грамотное объяснение проблем, связанных с анализом опубликованных другими авторами данных. Диссертант указывает, что аномально высокие каталитические активности ряда исследованных систем не отражают их реальных возможностей, а сделаны на основе достаточно короткого отрезка протекания реакции, когда каталитическая активность максимальна. При обсуждении известных каталитических систем приводятся сведения о строении прекатализаторов, способ их активации и реактивации, характеристика образующихся полимеров или олигомеров, влияние температуры и других факторов. Показана большая роль природы хелатирующих лигандов на характеристики продуктов каталитической полимеризации. Достоинством работы является иллюстрация и литературными, и собственными данными того, как постепенное изменение строения хелатирующих комплексов каталитически активных комплексов сказывается на их пригодности для использования в процессах получения полиолефинов.

Следует отметить высокий уровень сложности экспериментов по синтезу комплексов и исследованию их каталитической активности. Продемонстрированные диссертантом результаты показывают, что он уверенно владеет методиками синтеза, используемыми в работах по металлорганической химии при получении крайне неустойчивых к действию кислорода и влаги соединений. Результаты диссертации, относящиеся к задачам координационной химии, позволяют констатировать их соответствие самым жестким требованиям квалификационной работы. В пользу этого говорит не только уверенная работа автора с неустойчивыми веществами, но исследование всестороннее исследование их свойств всеми необходимыми физическими

методами. Главная цель диссертационной работы, как и научного направления, в рамках которого она выполнена, - получение высокоэффективных каталитических систем для получения широкого спектра полимеров и олигомеров, образующихся при реакциях полимеризации и сополимеризации олефинов. При решении глобальной практической задачи у специалистов, вовлеченных в ее решение, существует ряд жестких ограничений, не позволяющих им зачастую проводить интересное с научной точки зрения исследование, если вызывает сомнения его полезность для этой главной задачи. Все-таки перед нами не чисто прикладная работа и автор, несмотря на все ограничения осуществил достаточно масштабное исследование, охватив и перспективные системы, и уделив внимание системам, в которых требуемая каталитическая активность не достигалась. В работе хорошо прослеживается нацеленность на выявление всех факторов, которые могут оказывать влияние на каталитическую активность активированных комплексов. Это позволяет даже предложить автору в будущем пойти чуть дальше в своих исследованиях для более глубокого понимания роли различных параметров процесса образования каталитически активной системы и ее стабильной работы в каталитическом процессе.

Как уже было сказано, экспериментальная часть показывает очень высокую квалификацию автора как синтетика. Это позволяет указать на некоторые вполне полезные для него и не лишние для данной работы эксперименты. В диссертации многократно говорится о важной роли образующихся при синтезе комплексов ванадия хлоридов лития и магния, которые повышают каталитическую активность получаемой системы. Отмечается, что такая смесь работает значительно эффективнее чистого комплекса ванадия. Кроме того показано, что добавление безводных хлоридов лития или магния также повышает каталитическую активность чистого комплекса. Еще один важный факт, приведенный в литературном обзоре – резкое снижение каталитической активности при иммобилизации комплекса на силикагеле. То, что каталитическая активность при нанесении на силикагель падает может быть просто связано с тем, что происходит какое-то превращение комплексов при таком варианте их иммобилизации. Разрушение комплексов на силикагеле (или их необратимая сорбция) является достаточно тривиальным явлением. Логично было бы сделать следующий шаг и использовать не хлоридные исходные соединения ванадия, а, например, какие-либо карбоксилатные или хорошо растворимые трифторметансульфонатные комплексы. В этом случае образование хлоридов магния и лития можно исключить и понять, какова каталитическая активность исследуемых систем без присутствия в них твердой фазы хлорида лития или магния. Кроме этого была бы полезна информация о состоянии этих хлоридов в каталитических системах. Вероятно, это высокодисперсные продукты, которые могли бы быть охарактеризованы различными методами, в том числе электронной микроскопией.

Другая полезная информация может быть получена при «удалении» из каталитической системы лития и магния. Так использование вместо бутиллития трет-бутоксид калия (доступный продажный твердый реагент) возможно могло бы не только позволить получить калиевую соль ТАДДОЛа, но дополнительную информацию о роли хлорида лития или магния) в активации каталитической системы, поскольку тогда вторым продуктом реакции будет хлорид калия, и каталитическая система получится другая.

Очень интересно предположение о возможности существования в каталитических системах гетерометаллических комплексов. На основании сложности (а точнее невозможности) полной очистки ТАДДОЛЬных комплексов от хлоридов лития и магния делается вполне логичное предположение о вероятности образования ванадий-литиевого и ванадий-литиевого гетерометаллического комплекса. Однако, вполне вероятно, что это соединение образуется не при взаимодействии между ТАДДОЛЬным комплексом ванадия и хлоридом лития или магния, а между ТАДДОЛЬной солью лития и ТАДДОЛЬным комплексом ванадия. Если это так, то такой гетерометаллический комплекс можно было бы попытаться получить, взяв двукратный (или какой-то другой, поскольку состав гетерометаллического ТАДДОЛЬного комплекса не установлен) избыток ТАДДОЛЬной

литиевой соли. Можно привести примеры образования гетерометаллических комплексов с подобным сочетанием атомов металлов. Так известны, к примеру, очень устойчивые гетерометаллические комплексы 3d-элементов с литием, магнием, кальцием и лантанидами, которые не разрушаются даже огромными избытками хелатирующих лигандов, сохраняя полядерное строение.

Конечно, предложенные эксперименты вызваны первыми впечатлениями от прочтения этой очень интересной работы и могут оказаться сложнее. Однако эффективная методология, использованная диссертантом даже в случае невозможности получения индивидуальных соединений в форме, позволяющей установить их структуру, позволяет в любом случае оценить каталитическую активность полученной системы.

Варьирование лигандов диссертантом осуществлено очень продуманно и планомерно, их выбор связан с предыдущими успешными работами научного коллектива, в котором выполнялась работа. Очень интересны различные варианты модификации какого-либо типа лиганда и использование одного лиганда (например 8-гидроксихинолина) в качестве фрагмента в лиганде другого типа. Это делает работу не последовательным изложением разрозненных экспериментов, а позволяет получить связанную картину и использовать результаты, полученные для одного типа лигандов при модификации других лигандов. Однако можно было бы предложить обратить внимание на такие доступные реагенты, как 8-аминохинолин и N-тозил-8-аминохинолина, который легко образует амидные комплексы. Поскольку важен вопрос о степени окисления ванадия, то можно было бы обратить внимание на редокс-активные лиганды в восстановленной и окисленной форме, например на пирокатехин и о-хинон. В качестве элемента, имеющего стабильную степень окисления +5 можно было бы предложить сурьму, если конечно ее комплексы проявят каталитическую активность в исследуемых системах. Еще один интересный и вполне доступный тип лиганда, из очень востребованного в катализе семейства 1,1'-бинафтила: 1,1'-бинафтил-2,2'-диамин и 1,1'-би-2-нафтол.

Следует подчеркнуть, что высказанные в отзыве пожелания ни в коем случае не являются замечаниями. Они являются попыткой сделать некоторые дополнительные выводы и предположения на основании очень содержательной и ясно изложенной работы. Однако при чтении работы возникают некоторые замечания:

1. Материал, приведенный в литературном обзоре очень интересен, изложен достаточно хорошо и очень хорошо проиллюстрирован схемами, но представляется излишним его дробление на столько разделов. Классификация по числу и типу донорных атомов не слишком удачна, поскольку она абсолютно не информативна. Лигандом NO- или NOO- типа может быть, что угодно, это становится понятно не из названия раздела, а из следующего за ним текста. Можно предположить, что в литературный обзор «просочился» рабочий жаргон научного коллектива, в котором выполнялась работа. Гораздо лучше группировка комплексов ванадия по природе лигандов. Надо придерживаться какой-то единой классификации обсуждаемых прекатализаторов. Логичнее было бы по природе лигандов, как и начинается литературный обзор. Заголовок про комплексы ванадия с лигандами OOO-типа смотрится странно, поскольку такие типы уже были и в случае ранее рассмотренных лигандов другой природы.
2. На стр.66 хлорид лития назван побочным продуктом реакции. Это не так. Он просто не является целевым продуктом. А, с учетом того, что твердые хлориды лития и магния повышают активность каталитических систем, его можно в рамках такой эмоциональной оценки назвать «желательным».
3. Следовало бы (вероятно в литературном обзоре) привести какой-то предположительный механизм действия реактиваторов. Это не простой, но крайне важный и интересный вопрос. В свое время открытие «органических царских водок» блестяще продемонстрировало, что некоторые смеси органических или органических и

неорганических соединений, которые сами по себе в индивидуальном состоянии заметных окислительных свойств не проявляют.

4. Вещества, используемые в качестве активаторов, являются очень сильными восстановителями. Было бы целесообразно подробнее остановиться хотя бы на предположительном механизме активации ими систем, в которых требуется стабилизировать высшую степень окисления металла.

5. При обсуждении каталитической активности комплексов ванадия в качестве главного фактора этого процесса обсуждается способность координационного окружения стабилизировать высшую степень окисления. Хотя признается, что мнение о том, в какой степени окисления ванадий проявляет каталитическую активность, остается дискуссионным вопросом. Вероятно, следовало бы проанализировать прочность образующихся хелатных циклов и их конформационную подвижность.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, а продикторваны интересом, который вызывают полученные диссертантом результаты.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикаций автора отражает его хороший профессиональный уровень.

Выводы по выполненной работе вполне отражают основные достижения диссертанта.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения в пунктах: 1. Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров. 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм. 6. Решение теоретических задач, связанных с моделированием молекулярной и надмолекулярной структуры олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых тел в аморфном, полукристаллическом и кристаллическом состояниях. Разработка модельных представлений о смесях полимеров и полимеров с функциональными ингредиентами и их применение.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Николая Александровича Колосова полностью соответствует требованиям п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской

Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Главный научный сотрудник лаборатории
Химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

119991, Москва, Ленинский просп., 31
Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров А.А.

« 8 » сентября 2017 г.



Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Колосова Николая Александровича

«Координационные соединения ванадия (+3, +4, +5) с лигандами OO-, ONO- и OON-типов как катализаторы реакции полимеризации и олигомеризации α -олефинов» по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» на соискание степени кандидата химических наук.

Фамилия, имя, отчество	Сидоров Алексей Анатольевич
Гражданство	РФ
Учёная степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук Шифр специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»
Учёное звание (по кафедре, специальности)	Профессор
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, http://www.igic.ras.ru/ , sidorov@igic.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Наименование подразделения	Лаборатория химии координационных полиядерных соединений
Должность	Главный научный сотрудник
<i>Основные публикации по профилю оппонируемой диссертации за последние 5 лет</i>	
1. N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Bogomyakov, N.N. Efimov, E.V. Alexandrov, E.A. Ugolkova, M.A. Kiskin, V.V. Minin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Chemical Design of Heterometallic Coordination Polymers Based on $\{Cu(Me_2mal)_2\}$ Fragment // European Journal of Inorganic Chemistry. 2017 . № 3. P. 547-562.	
2. А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, С.А. Николаевский, Е.Н. Зорина-Тихонова, Г.Г. Александров, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Структурные эффекты заместителя в карбоксилатном анионе на примере α - и β -нафтоатных комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) // Координационная химия. 2015 , Т. 41. № 3. С. 163–169.	
3. M. A. Ryumin, Zh. V. Dobrokhotova, A. L. Emelina, M. A. Bukov, N. V. Gogoleva, K. S. Gavrichev, E. N. Zorina-Tikhonova, M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev. Synthesis, structure and thermolysis of Ba(II)-M(II) (M = Co, Zn) bimetallic 3D-polymers as precursors of complex oxides // Polyhedron. 2015 . V. 87. P. 28–37.	
4. Z.V. Dobrokhotova, N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin, V.V. Chernyshev, A.L. Emelina, M.A. Bukov, A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Sidorov,	

Председателю Диссертационного совета
Д 501.001.51 по присуждению степени
кандидата химических наук по
специальностям
неорганическая химия 02.00.01
высокомолекулярные соединения
02.00.06
при Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова
профессору, д.х.н. Булычеву Б.М.

Я, Сидоров Алексей Анатольевич, согласен быть официальным оппонентом по диссертационной работе 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», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Профессор, д.х.н.



Сидоров А.А.
27.12.2016

