

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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.

Основой современного промышленного производства полиэтилена и полипропилена – наиболее крупнотоннажных промышленных термопластов в мире являются титан-магниевые катализаторы (ТМК), представляющие собой $MgCl_2$ -содержащий носитель, на поверхности которого закреплен хлорид титана. Однако, постепенно все большее применение находят металлоценовые и пост-металлоценовые металлоорганические комплексные соединения, которые позволяют осуществлять контроль за характеристиками и свойствами получаемых полимеров, такими как микроструктура, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, температуры стеклования и плавления и др. В силу того, что «пост-металлоцены» являются обычными координационными соединениями, и позволяют производить точную «настройку» комплексов на получение конкретного полиолефина, сохраняя при этом высокую каталитическую активность, соединения ванадия нашли широкое распространение, именно, в этом классе катализаторов. Уникальность полимеров, получаемых на таких системах, делает их незаменимыми в производстве синтетических каучуков и эластомеров. Помимо этого, огромный научный и практический интерес представляет возможность использования ванадиевых соединений в синтезе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и в реакциях олигомеризации олефинов. Диссертационная работа Колосова Н.А. направлена на решение актуальной задачи – синтез и исследование структуры, состава и каталитических свойств комплексных соединений ванадия (+3, +4, +5) в реакциях поли-, со- и олигомеризации олефинов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 124 страницах, содержит 29 рисунков, 20 таблиц, 189 ссылок на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, указаны новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов и личный вклад автора.

В обзоре литературы рассмотрены каталитические системы на основе координационных соединений ванадия в различных степенях окисления с различными

типами лигандов (OO, OOO, OOOO, ONO, NNN, OSSO, PNP – типы и др.), используемые в реакциях полимеризации, сополимеризации и олигомеризации низших и высших α -олефинов. Проведён сравнительный анализ эффективности известных каталитических систем в зависимости от лигандного окружения соединения, степени окисления, а также от типа применяемого активатора и реактиватора.

В экспериментальной части приведены методы исследования исходных веществ и получаемых соединений, методики синтеза и очистки лигандов и координационных соединений ванадия с их участием. Приведены подробные методики проведения полимеризации и сополимеризации олефинов и выделения получаемых полимеров, сополимеров и олигомеров.

В разделе **Обсуждение результатов** автор подробно рассматривает и обсуждает результаты по синтезу и исследованию физико-химических параметров координационных соединений ванадия (+3, +4, +5) с лигандами различной природы (тетраарилдиоксоландиольными (ТАДДОЛ), салигениновыми, пиридилными и производными 8-гидроксихинолина), изучению влияния лигандного окружения на каталитическую активность полученных комплексов при активации разными алюминийорганическими соединениями и в присутствии реактивирующих добавок в реакциях поли-, со- и олигомеризации α -олефинов. В работе автором было отмечено положительное влияние солей непереходных металлов (лития или магния), образующихся при взаимодействии литиевых или магниевых солей лигандов с исходными соединениями ванадия, на каталитическую активность систем на основе ванадия в реакции полимеризации олефинов (режим «*in-situ*»), что является значимым результатом с теоретической точки зрения, так как открывает новые перспективы для конструирования составов каталитических систем пост-металлоценового типа и полезно для обсуждения новых моделей составов активных центров и механизмов каталитических реакций. Показана важная роль хлор-содержащих реактиваторов, которые приводят к значительному увеличению эффективности рассматриваемых каталитических систем. Практическая значимость работы заключается в том, что каталитические системы, сформированные на базе полученных соединений ванадия, представляют собой полифункциональные катализаторы превращения олефинов, приводящие к образованию от олигомерных до сверхвысокомолекулярных полиолефинов и их сополимеров. Кроме того, на базе комплекса ванадия с 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидроксихинолином возможно реализовать тандемный процесс, катализируя одновременно олигомеризацию олефина и реакцию Фриделя-Крафтса, что приводит к получению полиалкилтолуолов, являющихся компонентами синтетических смазочных материалов и, несомненно,

представляет практический интерес в различных отраслях нефтехимической промышленности.

1) Комплексные соединения ванадия с ТАДДОЛЬНЫМ лигандом.

В настоящей работе был синтезирован ряд новых соединений ванадия с ТАДДОЛЬНЫМ лигандом, используя различные источники ванадия (VOCl_3 , $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$, VNPhCl_3). При этом, ввиду невозможности полного отделения от образующихся в ходе реакции комплексообразования хлоридов лития и магния, а также для оценки влияния галогенидов на эффективность катализаторов все они были протестированы в режиме «*in-situ*» в реакции полимеризации этилена. В ходе проведённых экспериментов было обнаружено, что хлориды лития и магния оказывают достаточно существенное влияние на каталитическую активность (зафиксирован существенный рост активности), особенно в присутствии реактивирующих добавок. По-видимому, наличие в каталитической системе этих веществ неминуемо приводит к изменению строения каталитически активных центров по сравнению с системами, в которых их нет, а, следовательно, к изменению их каталитических свойств и, соответственно, свойств полимеров. Этот эффект был объяснён возможностью образования слабосвязанных гетеробиметаллических соединений ванадия с продуктами реакции взаимодействия литиевых и магниевых солей лиганда и исходных источников металла.

2) Комплексные соединения ванадия с лигандами салигенинового типа.

Для улучшения каталитических свойств ТАДДОЛ был заменён на другой лиганды, содержащий одну спиртовую и одну более «кислую» фенольную группу – производные салигенина – 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-*R,R*-метил)-фенол. В ходе взаимодействия с трихлоридом оксованадия(+5) было получено соединение, которое аналогично таддолятным соединениям было изучено в полимеризации этилена «*in-situ*». При этом был отмечен заметный рост активности, что свидетельствует об большем вкладе модифицирующего эффекта на активность систем на основе лигандов салигенинового ряда. Хотя, роль такого вклада может состоять не только в отсутствии альтернативных вакантных позиций для координирования солей лития, но и в собственной более энергетически выгодной конфигурации образующегося ванадиевого комплекса с салигенином.

Использование в качестве источника металла – трипроксида оксованадия(+5) позволяет изменить методику синтеза. Так при прямом взаимодействии 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-*R,R*-метил)-фенола (где $R = \text{H}$ или CF_3) и $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$ были выделены соответствующие индивидуальные соединения, которые в реакции полимеризация этилена при использовании в качестве активатора этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ) и

диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) они проявили высокую каталитическую активность ((514 – 1857 кг ПЭ/(моль V час атм)). Замена мономера на гексен-1 радикально меняет направление каталитической реакции. Так, в ходе процесса наблюдается образование олигомерных продуктов. Было отмечено, что без использования эфира трихлоруксусной кислоты, рассматриваемые каталитические системы проявляют лишь следовые активности. Однако добавка ре-активатора значительно повышает каталитические возможности ванадиевых соединений: максимальная конверсия мономера достигает 83%.

3) Комплексные соединения ванадия с 2,6-бис-[гидрокси-(дифенил)-метил] пиридином.

Поскольку автор не исключал возможность того, что координации ванадия с лигандами диольной природы окажется недостаточной для стабилизации атома металла и проявления выраженной каталитической активности, в качестве другого хелатирующего лиганда был использован 2,6-бис-[гидрокси-(дифенил)-метил] пиридин с дополнительным «жестким» донорным атомом азота. Синтез соединений ванадия через литиевые соли в данном случае позволяет достаточно легко отделиться от LiCl и выделить соединения в индивидуальном состоянии – один из комплексов удалось выделить в виде монокристаллов и охарактеризовать с помощью РСА. Однако, в ходе проведения каталитических экспериментов наблюдалось сильное снижение каталитической активности по сравнению с диольными лигандами. Такое ухудшение полимеризационных свойства было объяснено отсутствием реакции вторичного комплексообразования между LiCl и получаемыми комплексами или недостаточной кислотностью дифенилкарбинольных фрагментов для стабилизации каталитически активного центра. Однако, прямое взаимодействие $VO(O^iPr)_3$ и исходного лиганда приводит к формированию соединения, активация которого с помощью ЭАХ формирует высокоэффективный катализатор полимеризации этилена. Следует заметить, что во всех случаях был получен сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

4) Комплексные соединения ванадия с гидроксихинолиновыми лигандами.

Наиболее перспективным классом лигандов среди всех рассмотренных оказались производные 8-гидроксихинолина. При этом, 2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолин и 2-[гидрокси-бис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)метил]-8-гидроксихинолин были синтезированы впервые. В ходе реакции 7-(гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолина (лиганд OON-типа) и $VO(O^iPr)_3$ было выявлено сильное влияние природы органического растворителя на состав, структуру и нуклеарность получаемых комплексов, а также показана лёгкость восстановления атомов ванадия до низших степеней окисления ($\leq +4$) уже в ходе их синтеза, что приводит к формированию

полиядерных соединений. Однако, переход к лигандам ONO-типа позволил получить моноядерные соединения, которые проявили наибольшую эффективность в реакции полимеризации этилена. Их применение в сополимеризации этилена и гексена-1 также позволило достичь высокую продуктивность. Максимальная степень вхождения гексена-1 достигает почти 12%.

Следует сделать некоторые замечания по диссертационной работе.

1) Следовало бы указать полноту реакций исходного соединения ванадия с лигандами. Для полимеризации этилена в работе используется обычно вся сумма продуктов реакции и непрореагировавших компонентов, если они остались.

2) В работе неоднократно говорится о стабилизации пентавалентного ванадия, при этом упоминается, что активность катализаторов быстро падает во времени. Сами кинетические кривые полимеризации этилена приводятся только для одного типа синтезированных комплексов. Очевидно, следовало проанализировать причины падения скорости полимеризации этилена, когда она наблюдалась. В частности, рассмотреть изменение валентного состояния ванадия.

3) Время полимеризации во всех экспериментах составляло 30 минут. Нельзя при этом характеризовать активность катализаторов выходом полимера за час, если процесс ведут только 30 минут и скорость падает во времени. Рассчитанные таким образом активности не являются реальными.

4) Коэффициент полидисперсности (PDI) полиэтилена достигает высоких значений (до 10 и более). Это говорит о полицентровом характере катализаторов, который может быть связан как с реакциями окисления-восстановления ванадия, так и с превращениями в лигандах и компонентах катализатора. Это следовало бы обсудить в работе.

Сделанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на ее высокую оценку.

Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают главное содержание диссертации.

Результаты представленной работы могут быть использованы в организациях, работающих в области металлокомплексного катализа полимеризации олефинов: ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Института проблем химической физики РАН, ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и исследовательских центрах нефтехимических компаний (ООО «Объединенный центр исследований и разработок РН-ЦИР, НИОСТ).

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном и экспериментальном уровне, содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствующее паспорту специальностей 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения». По своей актуальности, объёму и научной значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, установленным в п. 9-11 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и ее автор – Колосов Николай Александрович – заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Зав. Лабораторией полимеризации
на твердых поверхностях ИХФ РАН
доктор химических наук, профессор

Л.А. Новокшонова

«14» февраля 2017 года

Новокшонова Людмила Александровна
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4
Тел.: 8(495)939-73-73
e-mail: lnov@center.chph.ras.ru
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук



Собственноручно подпись
сотрудника Новокшонова Л.А.
удостоверяю
Секретарь

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	Новокшнона Людмила Александровна
Гражданство	РФ
Учёная степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук Шифр специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»
Учёное звание (по кафедре, специальности)	Профессор
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4, http://www.chph.ras.ru/ , lnov@center.chph.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Наименование подразделения	Отдел полимеров и композиционных материалов, лаборатория каталитической полимеризации на твердых поверхностях
Должность	Заведующий лабораторией
<i>Основные публикации по профилю оппонируемой диссертации за последние 5 лет</i>	
1. П.Н. Бревнов, А.С. Заболотнов, В.Г. Крашенинников, Б.В. Покидько, А.В. Бакиров, О.Н. Бабкина, Л.А. Новокшнона. Каталитическая активация слоистых силикатов для синтеза нанокomпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Кинетика и катализ. 2016 . Т. 57. № 4. С. 482-489.	
2. И.Н. Мешкова, А.Н. Щеголихин, Е.В. Киселева, Л.А. Новокшнона. Гомо- и сополимеризация этилена с 5-этилиден-2-норборненом при использовании различных по составу анса-цирконоценовых катализаторов C_2 -симметрии // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015 . Т. 57. № 2. С. 90–97.	
3. T.M. Ushakova, E.E. Starchak, V.G. Krasheninnikov, V.G. Grinev, T.A. Ladygina, L.A. Novokshonova. Influence of Copolymer Fraction Composition in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blends with Ethylene/1-Hexene Copolymers on Material Physical and Tensile Properties // Journal of Applied Polymer Science. 2014 . V. 131. № 8. P. 40151.	
4. E.V. Kuvardina, L.A. Novokshonova, S.M. Lomakin, S.A. Timan, I.A. Tchmutin. Effect of	

the graphite nanoplatelet size on the mechanical, thermal, and electrical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. **2013**. V. 128. № 3. P. 1417–1424.

5. L.A. Novokshonova, V.A. Zakharov. Kinetics of olefin polymerization and active sites of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts // Advances in Polymer Science. **2013**. V. 257. № 1. P. 99-134.

Официальный оппонент

Л.А. Новокшонова

Верно

Учёный секретарь ИХФ РАН

к.х.н. Стрекова Л.Н.



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, Новокшонова Людмила Александровна, согласна 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».

Д.х.н. Новокшонова Л.А.

