

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ивченко Павла Васильевича “Дизайн и синтез металлоценов 4 группы – эффективных прекатализаторов гомо- и сополимеризации алкенов”, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Еще со времен открытия Бринтцингером и Каминским беспрецедентной активности систем анса-металлоцен 4 группы/метилалюмоксан в катализе полимеризации олефинов в начале восьмидесятых годов прошлого века химия анса-металлоценов 4 группы привлекает внимание исследователей. На основе этого открытия был развит один из крупных разделов прикладной металлорганической химии. Крупные промышленные компании в последующие затем десятилетия широко финансировали и до сих пор финансируют исследования таких соединений во многих университетских группах. В настоящее время многие закономерности этой отрасли, т.е. зависимость свойств полиолефина от строения анса-металлоцена, уже выявлены. В частности, было показано, что катализаторы на основе имеющих C_{2v} симметрию анса-металлоценов вызывают изотактическую полимеризацию пропилена, тогда как циклопентадиенилфлуоренильные анса-металлоцены C_s симметрии – синдиотактическую полимеризацию пропилена. Тем не менее исследования в этой области оставались столь же интенсивными, и постоянно синтезировались новые анса-металлоцены 4 группы с ранее не известными комбинациями заместителей в кольцах и межлигандными мостиковыми группами. Это обусловлено объективно, так как требования, предъявляемые потребителем к свойствам полимеров, непрерывно усложняются. Эти исследования преимущественно проводились «экстенсивно», так как единая теория, позволяющая адекватно и количественно предсказывать каталитические свойства того или иного металлоцена, пока не разработана.

Целью диссертационной работы П.В. Ивченко было создание новых металлоценовых прекатализаторов гомо- и сополимеризации терминальных алкенов, так что актуальность этого исследования сомнений не вызывает. Основными объектами для поиска таких прекатализаторов стали анса-металлоцены с однозвенными метилэтилиденовым (CMe_2) и диметилсилильным (Me_2Si) мостиками. Такой выбор был обусловлен тем, что цирконоцены с однозвенными мостиками являются наиболее "открытыми" и это должно приводить к увеличению их активности в полимеризации алкенов.

В синтетическом отношении получение каждого нового металлоценового катализатора полимеризации является многостадийным процессом, включающим на первой стадии синтез надлежащим образом замещенных циклопентадиенов или инденов, затем синтез бис-циклопентадиенов и бис-инденов с однозвенным мостом на второй стадии и, наконец, синтез анса-металлоценов. Часто на первые две «органические» стадии расходуется

больше времени, чем на завершающее металлизирование. Поэтому не удивительно, что на начальном этапе проведена большая работа по синтезу замещенных бис-циклопентадиенов и бис-инденов на основе индуцируемой основанием реакции замещенных циклопентадиенов или инденов с карбонильными соединениями или фульвенами. Это исследование представлено в первой главе диссертации. Было найдено, что реакция может приводить не только к образованию целевых продуктов, т.е. алкилиденбис(циклопентадиенов) и алкилиденбис(инденов), но к побочным продуктам, спирибипенталенам и гексагидроазуленонам и др. Отвлекаясь от побочных процессов, феноменология которых также была выявлена автором, отметим, что был разработан общий, эффективный и масштабируемый метод синтеза бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов с одночленными углеродными мостиками и получено 40 новых таких соединений. Были синтезированы дистаннированные производных бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов и установлено, что их переметаллирование под действием MCl_4 ($M = Zr, Hf$) приводит к образованию анса-металлоценов с высокими выходами. Показано, что этот процесс протекает стереоселективно, позволяя осуществлять направленный синтез рац- или мезо-форм металлоценов. По этому методу получено более 30 новых анса-металлоценов с одночленными углеродными мостиками. Поскольку, как уже отмечалось выше, к началу исследования не было теории для количественного предсказания каталитических свойств того или иного металлоцена, то ответ о перспективах прекатализаторов давал только полимер-тест. Исследование каталитической активности ряда анса-цирконоценов с метилэтилиденным мостиком в полимеризации пропилена в присутствии полиметилалюмоксана (МАО) продемонстрировало высокий потенциал их использования для получения стерео- и региорегулярного полипропилена. Необходимость описанного в первой главе диссертации исследования состоит в том, что были определены перспективные для дальнейшего изучения модели и исключены анса-металлоцены, бесперспективные для стереорегулярной полимеризации олефинов. Накопленный на этом этапе материал позволил автору сделать предположения о перспективных структурах анса-металлоценов на основе циклопентадиенильных, инденильных, флуоренильных лигандов, а также их гетероаналогов (гетероценов). Синтез и изучение каталитической активности этих структур представлены во второй главе диссертации.

Одним из изученных здесь направлений явилась модификация η^5 -лиганда объемным заместителем или гетероатомом, что потребовало разработки новых методик синтеза предшественников металлоценов. Так, для синтеза адамантилциклопентадиена была предложена реакция никелоцена с 1-бромадамантаном, что дало возможность впервые получить цирконоцены, содержащие 1-адамантильный фрагмент, и исследовать их каталитическую активность в полимеризации пропилена. Был синтезирован ряд структурных

аналогов эффективных катализаторов полимеризации – 2-метил-4-арилindenильных анса-цирконоценов, содержащих новые для этого класса заместители: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4; а также циклоалкильный в положении 2. Были синтезированы структурные аналоги 2-метилбензинденильных комплексов. Был разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, индено[2,1-*b*]тиофенов и дигидроиндено[2,1-*b*]индолов – исходных соединений для синтеза "гетероценов", нового поколения металлоценовых катализаторов.

Оценивая результаты, описанные во второй главе, отметим, что в процессе модификации прекатализаторов, полученных на первом этапе, были получены ценные данные, явившиеся предпосылкой концепции лиганд-ориентированного дизайна, описываемого в третьей главе диссертации, и накоплен необходимый экспериментальный опыт.

Обобщение материала, полученного на первых двух этапах работы, а также анализ литературных данных о механизме металлоценовой полимеризации олефинов в сочетании с теоретическим анализом (DFT, уровень теории) перехода от диметильного производного анса-цирконоцена к металл-центрированному монометильному катиону как ключевому интермедиату процесса полимеризации позволило автору сформулировать концепцию "координационной готовности" лиганда, использованную им далее в дизайне эффективных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации пропилена. Концепция состоит в том, что электронные и структурные факторы, способные стабилизировать катионный центр, совместно со стерическими факторами, препятствующими процессам потери цепи, оказывают положительное влияние на каталитическую активность анса-цирконоценов 4 группы. На основе концепции наиболее перспективными модификациями структуры анса-металлоцена сочтены введение донорных алкильных и гетероатомных заместителей в положения 5(6) шестичленных колец инденильных фрагментов. Первый из этих приемов, введение донорных алкильных заместителей, был реализован при переходе от инденильного лиганда к тетрагидро-*s*-индаценильному, а введение донорного гетероатомного заместителя было смоделировано введением метокси группы в положение 5 при одновременном присутствии заместителей в положениях 4 и 6. При разработке модифицированных анса-цирконоценов автором в полной мере был использован тот опыт, что был накоплен на предшествующих этапах работы, а также релевантные разработки коллег. Ниже эти результаты рассматриваются более подробно.

Синтезирован ряд 4-арилзамещенных тетрагидро-*s*-индаценов. Получено 13 анса-цирконоценов на их основе. Показано, что вновь полученные комплексы превосходят бис-инденильные аналоги в процессах гомо- и сополимеризации пропилена как по активности, так и по комплексу физико-химических свойств образующихся полимеров.

На основе алкокси-замещенных инденов синтезировано 6 C₁ и C₂-симметричных *ansa*-цирконоценов. Показано, что вновь полученные комплексы обладают высокой каталитической активностью в процессах гомо- и сополимеризации пропилена, а также уникальной термической стабильностью, позволяющей эффективно проводить полимеризацию при недоступных ранее в гомогенном катализе температурах и концентрациях.

Синтезированы бис-инденильные *ansa*-комплексы, содержащие *tert*-бутилдиметилсилоксигруппы, конденсированные диоксолановый, дигидрофурановый и дигидропирролильный фрагменты.

Разработан новый рацемо-селективный метод синтеза *ansa*-цирконоценов, основанный на взаимодействии дилитиевых производных бис-инденильных лигандов с амидным комплексом циркония, Zr(NH-*tert*-Bu)Cl₃(THF)₂. Установлено, что реакция наиболее эффективна при получении бис-инденильных комплексов с электронодонорными фрагментами, что, с учетом уникальных каталитических свойств этих соединений, выводит их на лидирующую позицию среди металлоценовых катализаторов стереорегулярной полимеризации алкенов.

Диссертационное исследование выполнено на хорошем методическом уровне. Строение полученных соединений грамотно доказывалось спектральными методами и молекулярные структуры большинства ключевых комплексов были определены с помощью рентгеноструктурного анализа. Отметим и адекватное поставленной задаче использование квантовой химии. Структура диссертации отличается от традиционной тем, что функцию литературного обзора несет расширенное введение. Надо отметить, что литературный обзор, несмотря на свою краткость, хорошо вводит в область, концентрируя внимание на самых существенных факторах, влияющих как на протекание процесса металлоцен-катализируемой полимеризации алкенов, так и на структуру образующихся полимеров. Обсуждение результатов состоит из трех глав, содержание которых уже было рассмотрено выше. В экспериментальной части приведен огромный материал (124 стр.). Вслед за выводами и списком цитируемой литературы (485 наименований) имеется приложение, в котором приведены данные рентгеноструктурных исследований.

Работа в целом написана кратко и лаконично, хорошим языком. Практически отсутствуют опечатки и терминологически неудачные выражения, так что работу следует считать оформленной аккуратно.

В диссертации нет ошибок методологического характера. У меня есть замечания только по оформлению работы. Во-первых, диссертацию трудно читать оттого, что в каждой главе имеется своя попутная шифровка, включающая сотни соединений; поэтому сравнение

каких-либо характеристик соединений с шифрами «х» и «у» затруднено в отсутствие общего списка синтезированных и обсуждаемых соединений. Мне также представляется, что диссертация оказалась излишне перегруженной «чисто органическим» материалом. Думается, что исключение из текста фрагментов работы, описывающих, например, сопряженное присоединение нуклеофилов к 3-(фенилэтинил)-1Н-индену и его аналогам, или описание побочных процессов, протекающих в системе циклопентадиен - карбонильное соединение – основание, а также и некоторых других частей несколько бы не понизило качество работы как квалификационного сочинения.

Полагаю, что главным итогом работы П.И. Ивченко является формулировка концепции «координационной готовности» π -лиганда, на основе которой возможно предсказывать каталитическую активность анса-металлоцена и молекулярную массу полимеров. С учетом огромного объема экспериментального материала и тщательности исполнения работа оставляет очень сильное впечатление.

Диссертация П.И. Ивченко удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842", а сам автор заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 химия элементоорганических соединений. Автореферат и публикации по теме работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Зав. лабораторией металлоорганических соединений ИНЭОС им.А.Н.Несмеянова
РАН,

д.х.н., профессор

Н.А.Устынюк

**ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН**

