

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Ивченко П.В. на тему «Дизайн и синтез металлоценов 4 группы – эффективных прекатализаторов гомо- и сополимеризации алкенов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Полиолефины являются одними из наиболее крупнотоннажных промышленных термопластов. Основными катализаторами, применяемыми в современном производстве полиолефинов, являются титан-магниево катализаторы, однако постепенно в мире все большее применение находят моноцентровые металлорганические комплексы на основе металлоценов, которые обладают высокой активностью в гомо- и сополимеризации алкенов и позволяют получать новые полимерные материалы с заданными свойствами при варьировании содержания сомономеров в цепи в широких пределах. Работы, связанные с поиском новых катализаторов этого типа, проводятся во всех ведущих исследовательских центрах мира и компаниях, имеющих промышленные производства полиэтилена и полипропилена.

Актуальность диссертационной работы П.В. Ивченко «Дизайн и синтез металлоценов 4 группы – эффективных прекатализаторов гомо- и сополимеризации алкенов», направленной на разработку нового поколения высокоэффективных металлоценовых катализаторов синтеза изотактического полипропилена и высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров, не вызывает сомнений.

На защиту выносятся следующие основные положения: синтез циклопентаденильных и бис-циклопентаденильных лигандов, содержащих новые типы заместителей или мостиковых групп; дизайн эффективных металлоценовых катализаторов полимеризации с учетом стерических и электронных эффектов заместителей; концепция «координационной готовности» лигандов – способности к стабилизации каталитически активных частиц, достигаемой в случае бис-инденильных анса-комплексов введением конденсированных или электронодонорных фрагментов в положения 5(6) инденильных систем; получение анса-металлоценов 4 группы с использованием как общепринятого, так и принципиально новых, в том числе стереоселективных методов.

Диссертация изложена на 436 страницах, содержит 158 схем, 37 рисунков и 35 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 485 наименований, экспериментальной части, приложения.

Во введении подробно рассмотрены ключевые понятия и современное состояние исследования теории и механизмов металлоценовой полимеризации алкенов, выявления связи между структурой и каталитическими свойствами металлоценовых прекатализаторов, синтетических подходов для их получения. Обоснована актуальность цели и задач поставленной работы.

Глава 1 посвящена анса-цирконоценам с одночленным углеродным мостиком. Известно, что одним из ключевых факторов, определяющих общую геометрию анса-металлоцена и его каталитические свойства, является природа мостика, связывающего циклопентаденильные кольца. Цирконоцены с одночленным CMe_2 -мостиком являются наиболее «открытыми», что способствует увеличению их активности, однако, на момент

постановки данной работы, вопрос о каталитических свойствах замещенных анса-металлоценов с одночленным углеродным мостиком оставался открытым из-за немногочисленности синтезированных соединений. Целью данного исследования была разработка общего препаративного метода синтеза алкилиденбисциклопентадиенов и их аналогов. В результате выполненных исследований были разработаны методы синтеза новых лигандов циклопентадиенильного типа. На основе реакции замещенных циклопентадиенов или инденов с карбонильными соединениями или фульвенами получен ряд бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных соединений с одночленными углеродными мостиками; исследованы побочные реакции, протекающие в системе циклопентадиен-карбонильное соединение-основание, выделены и охарактеризованы основные типы продуктов основной и побочных реакций.

Разработан эффективный метод синтеза анса-металлоценов 4 группы, основанный на переметаллировании дистаннированных и дисилилированных производных, позволяющий получать, в частности, анса-металлоцены с одночленными углеродными мостиками разного состава. Структура полученных анса-металлоценов исследована методом РСА. Показана стереоселективность реакции переметаллирования, возможность получения диастереомерных форм анса-металлоценов. В результате выполненного исследования получено 33 новых соединения.

Исследована каталитическая активность синтезированных цирконоценов с одночленным углеродным мостиком в гомогенной полимеризации пропилена в жидком пропилене в присутствии MAO при 50°C. Оказалось, что бис-инденильный комплекс с изопропильным одночленным мостиком и заместителями 2-метил-4-*трет*-бутил в кольцах проявляет очень высокую стереоселективность – дает полипропилен с $[mmmm]=99,45\%$, а бис-инденильные комплексы с таким же мостиком и объемными *трет*-бутильными (или SiMe₃-) заместителями в положении 3 показали 100% региоселективность. В то же время эти катализаторы дают полипропилен с низкой молекулярной массой. Интересно, что на катализаторов этой структуры, как показал анализ концевых групп, активизируется реакция передачи цепи путем β -Me элиминирования. Обнаружена новая реакция передачи цепи с образованием изобутенильных концевых групп.

В работе установлено, что тип мостика оказывает непосредственное влияние на свойства бис-инденильных цирконоценов. Так, с переходом от изопропильного к SiMe₂-мостику растет молекулярная масса полимера от 10000 до 50000, изотактичность увеличивается от 80 до 90%. Показано, что введение R заместителей в положение 3 инденильных фрагментов оказывает более существенное влияние на каталитическую активность, при этом важен объем заместителя. Введение *трет*-бутильного заместителя привело к увеличению молекулярной массы до 88000 и степени изотактичности до 95%.

В **Главе 2** изложены результаты исследований, связанных с разработкой новых структурных типов циклопентадиенильных лигандов.

Близким аналогом *трет*-бутильной группы является 1-адамантильный фрагмент. В работе впервые синтезирован 1-(циклопентадиенил)адамантан. исследованы пути его функционализации, получения мостиковых лигандов, содержащих AdCp фрагмент. На основе полученных лигандов синтезирован ряд цирконоценов, в том числе CMe₂[AdCp-Flu]ZrCl₂. В сравнении с налогом, содержащим в Cp-кольце в положении 3 *трет*-бутильный заместитель, адамантильный обладает более низкой активностью в

полимеризации пропилена, такой же стереоспецифичностью ($[mmmm]=81,5$), дает полипропилен близкой молекулярной массы.

Впервые синтезированы термически стабильные индены с алкинильными заместителями 2-(фенилэтинил)-1H-инден и 3-(фенилэтинил)-1H-инден. На основе 2-(фенилэтинил)-1H-индена синтезированы анса-анса-металлоцены с SiMe_2 - и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -мостиками, строение которых было доказано методом РСА.

При исследовании реакционной способности 3-(фенилэтинил)-1H-инденов в работе открыта новая реакция – некаталитическое нуклеофильное присоединение, позволяющая с высокими выходами синтезировать широкий ряд замещенных инденов.

Синтезирован ряд структурных аналогов 2-метил-4-арилиндена, содержащих новые заместители – тритичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4, циклоалкильный в положении 2. Интересно, что введение SiMe_3 - заместителя в положение 4 вместо арильного, «перегружающее» молекулу катализатора, приводит к образованию полностью аморфного атактического полипропилена.

В работе выполнены исследования, связанные с поиском эффективных подходов к синтезу «гетероценов» - комплексов, включающих гетероциклический фрагмент, конденсированный с углеродным кольцом, η^5 -связанным с атомом металла, представляющих интерес для использования в каталитической полимеризации алкенов. Разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-b:4,3-b']дитиофена, индено[2,1-b]тиофенов, дигидроиндено [2.1-b]индолов как лигандов для синтеза катализаторов нового поколения.

Глава 3 посвящена разработке новых высокоэффективных металлоценовых катализаторов – структурных аналогов 2-алкил-4-арилинденильных систем для синтеза изотактического полипропилена и высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров с варьированием в широких пределах соотношения сомономеров в полимерной цепи и представляет особенный интерес.

В качестве прототипа в работе выбран один из наиболее эффективных современных катализаторов изотактической полимеризации пропилена – анса-цирконоцен Шпалека $\text{Me}_2\text{Si} [2\text{-Me-} 4\text{-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Среди полученных результатов отметим следующие.

Проведен анализ известных представлений о влиянии геометрии лигандного окружения каталитически активного центра, электронных свойств лигандов на каталитические свойства комплексов, и высказано предположение, что введение электронодонорных заместителей в лиганде должно стабилизировать каталитически активные катионные частицы как на стадии их образования, так и в процессе полимеризации.

Выполненные квантово-химические расчеты для ряда бис-инденильных анса-цирконоценов показали, что оптимальным является введение донорных заместителей в положения 5 и 6 инденильного фрагмента. Важный вывод для разработки дизайна эффективного металлоценового катализатора.

Предложена концепция «координационной готовности» лиганда для обозначения совокупности электронных эффектов, проявляющихся в ходе реакции. Исходя из того, что дополнительная стабилизация катионных каталитических частиц может быть достигнута также в результате модификации структуры лиганда конденсированным алициклическим

фрагментом, синтезированы новые тетрагидроиндацены и ряд мостиковых лигандов. На их основе получены анса-цирконоцены нового класса двух основных структурных типов.

Гетеролигандные инденил-тетрагидроиндаценовые комплексы с $-\text{SiMe}_2$ мостиком были испытаны в нанесенном на силикагель виде в исследовательском центре компании Basell Polyolefins для синтеза изотактического полипропилена и стереорегулярных статистических пропилен-этиленовых сополимеров с низким (~5%) содержанием этилена (в среде жидкого пропилена при 65°C). Некоторые из полученных катализаторов показали существенное увеличение (~ в 1,5 раза) активности в полимеризации пропилена и молекулярной массы полипропилена (~до 600000) в результате замены инденильного фрагмента на тетрагидроиндаценовый. К сожалению, не приводятся данные о степени изотактичности получаемого полипропилена. Катализатор этого типа, содержащий трет-бутил в фенильных кольцах и изопропил в инденильном лиганде позволяют получать этилен-пропиленовые сополимеры с высокой молекулярной массой (до 900000) и активностью, которые в 2 раза превышают эти параметры, получаемые на структурных аналогах, содержащих инденильный лиганд вместо тетрагидроиндаценового.

Синтезированные бис-тетрагидроиндаценовые комплексы с $-\text{SiMe}_2$ мостиком и трет-бутильными группами в фенильных кольцах дают высокомолекулярный изотактический полипропилен ($M_w = 1200000$) при хорошей активности. Эти катализаторы эффективны для синтеза высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров с произвольным соотношением сомономеров в цепи.

Полученные результаты показывают эффективность использования донорного тетрагидроиндаценового фрагмента в дизайне высокоактивных металлоценовых катализаторов, превосходя комплексы-прототипы Шпалека по активности и катализируя образование высокомолекулярных полипропилена и этилен-пропиленовых сополимеров.

На примере полученного в работе 2-метил-4-арил-6-*трет*-бутилинденильного комплекса показано, что наличие объемной группировки, удаленной от каталитического центра, существенно влияет на каталитические свойства комплекса, очевидно, оказывая электронно-стабилизирующее действие на активный катион. Активность синтезированного комплекса и в полимеризации пропилена, и в сополимеризации с этиленом в разы выше активности структурного аналога, не содержащего такого заместителя в структуре. Полученные результаты позволили автору сделать заключение, что введение подвижных объемных заместителей, не оказывающих непосредственного стерического влияния на каталитический центр, следует рассматривать как один из методов контроля дизайна эффективных металлоценовых катализаторов.

Разработаны бис-инденильные комплексы, содержащие стерически блокированную метоксигруппу в положении 5 инденильного фрагмента. Создание стерических затруднений было реализовано введением *трет*-бутильной группы в положение 6, что препятствовало дезактивирующим катализатор побочным реакциям образования комплексов с алюмоорганическим соединением. Показано, что синтезированные катализаторы обладают очень высокой термической устойчивостью. В гомогенной полимеризации пропилена в циклогексане при температуре 100°C достигается более чем двадцатикратное увеличение активности и увеличение молекулярной массы полипропилена почти в три раза (до 700000) по сравнению с катализатором Шпалека. При этом катализаторы обладают и высокой стереоспецифичностью ([*mmmm*] 96%). Отсутствие в полимерной цепи фрагментов [*mrm*] свидетельствует об очень высокой

стереоселективности процесса. Катализаторы на основе комплексов этого типа в сополимеризации с этиленом также демонстрируют высокую активность при 100°C, дают достаточно высокомолекулярный продукт с характеристической вязкостью порядка 2,5-2,8, содержание сомономеров в этилен-пропиленовом сополимере варьируется в широких пределах. К сожалению, в работе нет информации о константах сополимеризации.

В целом в работе фактически создано новое научное направление - лиганд-ориентированный дизайн эффективных металлоценовых прекатализаторов полимеризации алкенов. Выполнено комплексное исследование, включающее синтез циклопентадиенильных и бис-циклопентадиенильных лигандов, содержащих новые типы заместителей или мостиковые группы, получение новых высокоэффективных анса-металлоценовых прекатализаторов с использованием новых, в том числе и стереоселективных методов, гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации. Ряд новых анса-металлоценов, полученных в работе, могут представлять промышленный интерес.

В то же время следует сделать следующие замечания.

1) К сожалению, каталитические свойства новых синтезированных анса-металлоценовых систем в полимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации оценивали только на основании так называемых полимер-тестов, которые содержат не полную информацию.

2) Большинство катализаторов испытывали в полимеризации в нанесенном на силикагель виде. В то же время, для выявления влияния структурных особенностей новых интересных анса-металлоценов на их каталитические свойства было бы полезно иметь данные для гомогенной полимеризации, так как известно, что нанесение металлоценов на твердую поверхность носителя сопровождается, как правило, снижением активности, может влиять на стереоспецифичность и молекулярную массу полимера, и для разных катализаторов влияние гетерогенизации может проявляться в разной степени и искажать реальную картину.

3) Для процессов сополимеризации пропилена с этиленом приводятся только произведения констант сополимеризации $\Gamma_1\Gamma_2$, и то не для всех испытанных катализаторов.

4) Состав этилен-пропиленовых сополимеров характеризуют обычно содержанием сомономеров в мольных, а не весовых процентах, как делается в работе. Перевод в мольные % даст существенное изменение составов в пользу увеличения содержания этилена.

5) Использование термина «суппортированный катализатор» вместо принятого в нашей научной литературе термина «нанесенный катализатор» представляется неоправданным.

Однако, эти замечания не затрагивают существа работы.

Работа представляет собой огромное комплексное исследование. Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений. Экспериментальные результаты получены с применением высококласного современного оборудования, использованием метода квантово-химического моделирования и являются достоверными.

Основные результаты диссертации опубликованы в 26 статьях в реферируемых отечественных и зарубежных журналах и 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях. П.В.Ивченко является соавтором 13 российских и международных патентов.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, работающих в области металлокомплексного катализа и синтеза полиолефинов: ИХФ им Н.Н.Семенова РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, ИПХФ РАН, ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, МГУ им. М.В.Ломоносова и других образовательных и исследовательских центрах, занимающихся проблемами каталитического синтеза полиолефинов.

Диссертационная работа П.В. Ивченко является законченной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, и содержит решение актуальной научной задачи - разработки новых высокоэффективных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации терминальных алкенов. Проведенное исследование способствует дальнейшему развитию представлений в области химии элементоорганических соединений, создания металлорганических катализаторов нового поколения для синтеза полимерных материалов на основе полиолефинов, а сам Павел Васильевич Ивченко несомненно заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Зав.лабораторией
каталитической полимеризации
ИХФ РАН

Доктор химических наук

Л.А.Новокшопова



Собственноручную подпись
сотрудника Новокшоновой Л.А.
Удостоверяю
Секретарь