

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Ивченко Павла Васильевича «Дизайн и синтез металлоценов IV
группы-эффективных прекатализаторов гомо- и сополимеризации алкенов»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа П. В. Ивченко выполнена в Лаборатории координационных металлоорганических соединений Кафедры органической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и посвящена синтезу новых связанных бис(циклопентадиенильных), бис(инденильных), бис(флуоренильных) лигандных систем, а также смешаннолигандных систем этого типа, анса-металлоценовых производных IV группы на их основе и исследованию их каталитической активности в гомо- и сополимеризации олефинов, а также свойств образующихся полимеров.

С момента открытия способности комплексов титана и циркония катализировать полимеризацию олефинов соединения ранних переходных металлов стали объектом пристального внимания исследователей, работающих как в области металлоорганической, так и полимерной химии. Свидетельством тому является лавинообразно нарастающий поток публикаций и патентов, посвященных синтезу, изучению строения, реакционной способности и каталитической активности органических производных этих металлов. Использование в химии металлов IV группы анса-связанных лигандных систем бис(циклопентадиенильного) типа приводит к существенному увеличению открытости металлоцентра, облегчает доступ к нему субстрата, и, как следствие, приводит к существенному росту каталитической активности. Жесткая связанность двух фрагментов дает дополнительные возможности контроля над геометрией координационной сферы каталитического центра, а также существенной модификации каталитических свойств металлокомплекса не только путем варьирования электронных и стерических свойств лигандов, но и путем изменения длины мостика между ними и, следовательно, геометрической напряженности металлокомплекса. Кроме того, по сравнению с традиционно применяющимися гетерогенными каталитическими системами Циглера-Натта металлоценовые катализаторы позволяют на порядок увеличивать производительность каталитических систем. С другой стороны, четкая заданность геометрии координационной сферы атома металла в металлоценах приводит к

образованию одготипных каталитических центров (односайтовые каталитаторы), и, соответственно, позволяет получать полиолефины с гораздо более узким молекулярно-массовым распределением. Синтез связанных бис(циклопентадиенильных) систем, а также анса-металлоценовых производных на их основе позволили перейти на новый количественный и качественный уровни в области полимеризации олефинов: не только добиться существенного увеличения активности каталитических систем, но и реализовать стереорегулярный синтез прохиральных олефинов и получать полимерные материалы с заданными свойствами. Диссертационная работа П. В. Ивченко имеет ярко выраженный междисциплинарный характер, она направлена на решение ряда важных взаимосвязанных задач синтетической органической, металлоорганической химии, а также гомогенного катализа и синтеза новых функциональных материалов, что определяет ее **актуальность и практическую значимость**. **Новизна** работы заключается в разработке синтетических подходов к новым циклопентадиенильным и бисциклопентадиенильным лигандам и их карбоциклическим и гетероциклическим аналогам, содержащим новые типы заместителей или мостиковые группы, в разработке методов синтеза анса-металлоценов, включая стереоселективные; дизайне новых высокоэффективных и стереоселективных катализаторов полимеризации олефинов. В ходе выполнения работы создано **новое научное направление** - лиганд-ориентированный дизайн эффективных металлоценовых прекатализаторов полимеризации терминальных алкенов.

Диссертация П. В. Ивченко содержит введение, обсуждение результатов, экспериментальную часть и список цитируемой литературы. Во введении автором четко и убедительно сформулированы актуальность, значимость и научная новизна задач, поставленных в диссертации. Кроме того, во введении полно представлены и проанализированы имеющиеся данные по каждой из проблем, поставленных в работе. Оно включает главы, посвященные проблеме синтеза стереорегулярных полимеров, механизму полимеризации с использованием металлоценов IV группы, проблемам регио- и стереоселективности полимеризации пропилена, механизму стереоконтроля в металлоцен-катализируемой полимеризации пропилена, анализу связи между структурой металлоценов и их каталитическими свойствами, а также влиянию электронных эффектов на каталитическую активность.

Главы I-III посвящены обсуждению результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертации. Диссертантом было проведено детальное исследование реакций замещенных циклопентадиенов и инденов с карбонильными соединениями, катализируемых основаниями, и установлено, что они могут приводить к образованию продуктов различных типов - алкилиденбис(циклопентадиенов) и бис(инденов), спиробипенталенов, гексагидроазуленов. Эта реакция легла в основу общего эффективного метода синтеза бис(циклопентадиенильных) и бис(инденильных) лигандов с одночленными углеродными мостиками. Автором был изучен частный случай этой реакции - катализируемая основаниями димеризация фульвенов в дигидропенталены. Для получения бис(циклопентадиенильных) соединений с диарилметиленовым мостиком автором был предложен оригинальный метод, основанный на взаимодействии никелоцена с диарилдигалогенметанами. Было установлено, что переметаллирование дистаннированных производных бис(циклопентадиенильных) и бис-инденильных лигандов с MCl_4 ($M = Zr, Hf$) приводит к образованию *ansa*-металлоценов с высокими выходами, и позволяет осуществлять направленный синтез *рац*- или *мезо*-форм металлоценов. Диссертантом было проведено исследование каталитической активности полученных *ansa*-цирконоценов с CMe_2 -мостиком в полимеризации пропилена в присутствии полиметилалюмоксана (MAO) и было показано, что при использовании бис-инденильных соединений, содержащих объемные заместители в положении 3 инденильного фрагмента, полимеризация пропилена протекает со 100% региоселективностью. При этом был обнаружен принципиально новый механизм потери цепи с образованием концевой *i*Bu-C(=CH₂)CH₂CH-группы. Бис(циклопентадиенильные) и бис(инденильные) комплексы с CMe_2 -мостиком, содержащие объемные заместители, оказались исключительно активны в образовании полипропилена высокой стереорегулярности с изотактическим индексом >99%, что является лучшим результатом среди известных на сегодняшний день катализаторов полимеризации пропилена. Кроме того, автором был разработан способ введения 1-адамантильного заместителя в структуру циклопентадиенильного лиганда, основанный на реакции никелоцена с 1-бромадамантаном, и впервые получены цирконоцены, содержащие 1-адамантильный фрагмент, исследована их каталитическая активность в полимеризации пропилена. Автору удалось синтезировать стабильные индены, содержащие алкинильный заместитель. Было

установлено, что 2-(фенилэтинил)-1H-инден и 3-(фенилэтинил)-1H-инден проявляют принципиально различную реакционную способность по отношению к нуклеофилам: первый реагирует как C-H кислота, преобразуясь в η^5 -лиганд, тогда как второй вступает в реакцию сопряженного присоединения. Автором впервые синтезированы цирконоцены, содержащие алкинильный заместитель, а также синтезирован ряд структурных аналогов эффективных катализаторов полимеризации 2-метил-4-арилинденильных комплексов, содержащих новые для этого класса типы заместителей: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4; а также циклоалкильный в положении 2. На основе вновь полученных диметил- и 2-циклоалкил-3H-циклопента[*a*]нафталинов синтезированы структурные аналоги 2-метилбензинденильных комплексов. Разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, использующий реакцию кросс-сочетания с участием впервые полученного 3-тиенилмагний галогенида. Автором введена в синтетическую практику реакция дилигийбиариллов гетероциклического ряда с карбаматами, позволяющая синтезировать ключевые соединения для получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, индено[2,1-*b*]тиофенов и дигидроиндено[2,1-*b*]индолов – лигандов для создания новых типов металлоценовых катализаторов полимеризации, "гетероценов". Разработан удобный метод получения 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолов, основанный на использовании реакции [4+2]-циклоприсоединения между 3-винил-1H-инденами и $RPCl_2$ с последующим восстановлением продукта алюмогидридом лития. Предложен перспективный путь модификации инденильных лигандов введением заместителей в положения 5 и 6. Несомненным успехом автора является синтез ряда 4-арилзамещенных тетрагидро-*s*-индаценов, а также *анса*-цирконоценов на их основе, превосходящих бисинденильные аналоги в процессах гомо- и сополимеризации пропилена как по активности, так и по комплексу физико-химических свойств образующихся полимеров. Автором было продемонстрировано, что при введении алкокси-заместителей в индены полученные *анса*-цирконоцены 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. Благодаря использованию реакций производных бис(инденильных) лигандов с амидным комплексом циркония, $Zr(NH-tert-$

$\text{Bu)Cl}_3(\text{THF})_2$ диссертанту удалось разработать новый раце́мо-селективный метод синтеза *анса*-цирконоценов. Установлено, что реакция наиболее эффективна при получении бисинденильных комплексов с электронодонорными фрагментами.

В целом, автором проделана огромная по объему и очень трудоемкая в экспериментальном отношении синтетическая работа, поскольку многие из полученных соединений представляют собой неустойчивые на воздухе вещества и в ряде случаев малостабильны. К чести диссертанта следует признать, что он успешно справился со всеми этими экспериментальными трудностями: разобрался в многообразии продуктов реакций, все они были выделены из реакционной смеси и полностью идентифицированы, а для целого ряда был проведен рентгеноструктурный анализ. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Для идентификации полученных комплексов автором широко использованы современные физические методы, в частности, рентгеноструктурный анализ, мультаядерная ЯМР-, ИК-спектроскопия.

Работа не имеет существенных недостатков. Однако, в подписи к Рис. 1. D изображенные полусэндвичевые комплексы названы «полусэндвичевыми комплексами с заданной геометрией». Все молекулярные комплексы имеет заданную геометрию, и в данном контексте было бы правильнее перевести термин “constrained” как «напряженный», а комплексы назвать «комплексами с напряженной геометрией». На стр.108 утверждение о дестабилизации фульвена, образованного циклопентадиеном и флуореноном, делается на основании достаточно умозрительной схемы. Было бы уместным дать ссылку на расчетные данные или данные РСА. На стр. 109 написано, что соединение 1.89 кристаллизуется в виде клатрата. Такое описание в принципе возможно, но обычно принято говорить об образовании сольвата. Кроме того, следовало бы указать количество молекул растворителя, приходящихся на структурную единицу. На стр. 112, подпись к схеме 1.40 явно к ней не относится. На стр. 115 написано: «Триплет при 5.21 м.д. ранее принимали за сигнал изобутенильной группы, образующейся при изомеризации терминального винилиденового фрагмента [66]. Мы же считаем, что он относится к сигналу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}$ ». На чем основано утверждение? Следует привести доказательства для такого отнесения сигналов. На стр. 124 при описании отработки синтеза (адамантилциклопентадиенил)-флуоренильного *анса*-цирконоцена с CMe_2 -мостиком не приведен выход продукта 2.10. В данном случае речь идет об

оптимизации синтетического подхода и для оценки эффективности предлагаемых методов эта информация необходима. На стр. 192-194 при описании каталитических тестов для полученных комплексов 3.38-3.42 написано, что они проводятся с использованием последних в суппортированном виде не силикагеле. Однако ни слова не говорится о том, как готовились образцы. На стр. 205-206 при описании экспериментов по сополимеризации этилена и пропилена следовало бы привести методику определения содержания мономерных звеньев в цепи. Следует отметить некоторую поверхностность и схематичность в описании данных РСА. Автору следовало бы внимательнее подойти к анализу типа координации инденильных и флуоренильных колец на атом металла, и проанализировать возможную взаимосвязь вклада η^3 -типа координации с каталитической активностью. Перечисленные выше замечания, однако, не снижают значимости работы. Следует отметить, что диссертация написана хорошим научным русским языком.

По материалам диссертации опубликовано 26 статей в отечественных и международных журналах, а также 13 патентов и 7 тезисов докладов. Все они достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет (г. Москва), Казанский Государственный университет, Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск).

Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, основные результаты диссертации изложены автором в опубликованных печатных сообщениях, выводы диссертации обоснованы. Автореферат полно отражает основное содержание работы. На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности и доказательности, данная диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" Министерства образования и науки Правительства

Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Ивченко Павел Васильевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Д.х.н., зав. Лаб. Химии
координационных соединений,
ИМХ РАН


А.А. Трифонов

Подпись А.А. Трифонова заверяю.
Ученый секретарь ИМХ РАН
К.х.н.





К.Г. Шальнова