

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук

академик



/Хаджиев С. Н./

“21” февраля 2014 г.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза  
им. А. В.Топчиева Российской академии наук**

**на диссертационную работу**

**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.**

Основным современным методом получения наиболее массовых полимеров - поли- $\alpha$ -олефинов (полиэтилена, полипропилена, полибутена, различных сополимеров) - является координационная полимеризация. Для ее проведения в основном используются гетерогенные катализаторы (титан-магниевые Циглера-Натта, хромовые), однако для получения специальных марок полимеров в последнее время интенсивно применяются новые типы катализаторов - моноцентровые, представляющие собой координационные соединения переходных металлов. Одним из наиболее перспективных классов таких катализаторов благодаря высокой активности, производительности, стабильности и неизменности лигандного окружения в процессе реакции являются металлоценовые комплексы элементов 4 группы. Разработка новых подходов к их получению, настройке активности и селективности за счет изменения свойств лигандов бесспорно должны рассматриваться как наиболее важные задачи в области повышения эффективности полимеризационных процессов. Это и определяет актуальность диссертации П.В. Ивченко.

Диссертация обобщает результаты многолетних исследований, в ходе которых были синтезированы и изучены различные, в том числе и новые, классы металлоценовых предшественников катализаторов полимеризации. Исследование носит комплексный характер: оно включает в себя элементы моделирования строения комплексов для выявления наиболее активных комплексов и предсказание перспективных с точки зрения каталитической активности структур металлоценов, разработку эффективных методов синтеза органических лигандов, поиск путей получения металлоценов (в том числе - стереоселективных), комплексное доказательство структуры полученных соединений, и оценку их каталитической активности с использованием полимер-тестов. Работаносит ярко выраженный экспериментальный характер.

Диссертация П. В. Ивченко состоит из имеющего обзорный характер введения, трех глав основной части, и описания проведенных экспериментов (преимущественно - по синтезу лигандов и металлоценов). Следует отметить, что само введение вряд ли должно носить такое название – оно представляет собой качественный обзор по закономерностям полимеризации на металлоценовых катализаторах.

Первая глава диссертации посвящена синтезу и исследованию *ansa*-металлоценов с одночленным углеродным мостиком. Автором предложен и реализован общий эффективный метод синтеза бис-циклопентаденильных и бис-инденильных соединений с одночленным углеродным мостиком, основанный на взаимодействии циклопентадиенов и инденов с карбонильными соединениями или фульвенами, найдены оптимальные условия проведения и границы применимости реакции (получено 40 новых соединений), исследованы побочные процессы, установлено строение образующихся продуктов. Также предложен общий метод получения *ansa*-металлоценов 4 группы, использующий реакцию дистаннированных производных мостиковых лигандов с  $MCl_4$  ( $M = Zr, Hf$ ), установлено, что реакция переметаллирования протекает стереоселективно, что может быть использовано для получения диастереомерно чистых форм *ansa*-металлоценов. С использованием как вновь разработанной методики, так и традиционных методов синтеза получено 33 новых металлоцена с одночленными углеродными мостиками. Активность вновь полученных комплексов исследована для реакции полимеризации пропилена (в среде жидкого мономера), установлено, что  $[CMe_2(3-tert-BuC_5H_3)_2]ZrCl_2$  и  $[CMe_2(2-Me-4-tert-BuC_5H_2)_2]ZrCl_2$  катализируют образование полимера с изотактическим индексом  $>99\%$ , что является своеобразным "рекордом" для изотактической полимеризации пропилена. Показано, что инденильные комплексы с объемными заместителями,  $[CMe_2(3-tert-Bu-C_9H_5)_2]ZrCl_2$  и  $[CMe_2(3-Me_3Si-C_9H_5)_2]ZrCl_2$  катализируют полимеризацию

пропилена со 100% региоселективностью. В ходе изучения полимера, полученного с использованием бис-инденильных комплексов, установлен ряд закономерностей, связывающих структуру металлоцена и микроструктуру полипропилена, предложен новый механизм потери цепи в металлоценовом катализе. Автором изучена возможность получения бис-циклопентаденилдиарилметанов, для синтеза 9,9-бис(циклопентаденил)флуорена предложено использование никелоцена. Также синтезированы бис-циклопентаденильные и бис-инденильные соединения с N-метилпиперидиновым мостиком, показано, что при наличии донорного гетероатома, способного к координации по атому циркония, получение *ansa*-цирконоцена через Sn-Zr переметаллирование затруднено, реакция останавливается на стадии образования гетерометаллического Zr-Sn комплекса.

Во второй главе отражены результаты "свободного поиска" новых типов лигандов циклопентаденильного типа и металлоценов на их основе. В ходе этих работ получены интересные результаты, которые демонстрируют попытку проверки влияния различных вариантов варьирования структуры лиганда на каталитическую активность. Следует отметить значительный объем и разнообразие выполненной синтетической работы. Впервые синтезированы 1-циклопентадениладамантан и цирконоцены на его основе, получены термически стабильные индены, содержащие алкинильный фрагмент. Исходя из 2-(фенилэтинил)-1*H*-индена получены *ansa*-цирконоцены с -SiMe<sub>2</sub>- и -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-мостиками и доказана их структура. На примере 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена и его аналогов в качестве субстратов открыта новая реакция - не катализируемое комплексами переходных металлов нуклеофильное присоединение к сопряженным енинам, доказано строение продуктов реакции, установлены структурные требования к вступающим в нее енинам, предложен и экспериментально обоснован механизм реакции. Автором синтезирован ряд структурных аналогов эффективных катализаторов полимеризации - 2-метил-4-арилинденильных *ansa*-комплексов, содержащих новые для этого класса заместители: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4; а также циклоалкильный в положении 2. На основе вновь полученных диметил- и 2-циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталинов синтезированы структурные аналоги 2-метилбензинденильных комплексов, и показано, что минимальное структурное воздействие - введение метильной группы на периферии бензинденильного лиганда - способно кардинально влиять на каталитические свойства металлоцена, увеличивая активность и молекулярную массу полимера. Наконец, разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, индено[2,1-*b*]тиофенов и

дигидроиндено[2,1-*b*]индолов - лигандов для синтеза "гетероценов", нового поколения металлоценовых катализаторов.

Третья глава посвящена решению важной научно-практической задачи по созданию универсального металлоценового катализатора стереорегулярной гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации. С привлечением концепции "координационной готовности" предложены, в том числе с использованием расчетных методов, тщательного анализа литературных данных, и далее синтезированы новые классы инденильных лигандов, содержащих электронодонорные заместители или алициклические конденсированные фрагменты. На их основе синтезировано 13  $C_1$  и  $C_2$ -симметричных *анса*-цирконоценов на основе 2-метил-4-арилтетрагидро-*s*-индаценов, металлоцены на 2-метил-4-арил-5-метокси-6-трет-бутилинденов и других замещенных инденов, содержащих  $\pi$ -донорные заместители. Следует отметить значительный объем не только синтетических, но и структурных исследований, который включен в данный раздел. В рамках исследования показано, что полученные комплексы существенно (в 1.5-8 раз) превосходят известные бис-инденильные аналоги в процессах гомо- и сополимеризации пропилена по активности и стабильности, а также обеспечивают получения полимеров с большей молекулярной массой. Дополнительным фактором с точки зрения перспективности практического применения вновь полученных металлоценовых систем является разработанный автором новый рацемо-селективный метод синтеза *анса*-цирконоценов, основанный на взаимодействии дилитиевых производных бис-инденильных лигандов с амидным комплексом циркония,  $Zr(NH\text{-}tert\text{-}Bu)Cl_3(THF)_2$ . Чрезвычайно интересные результаты получены при использовании различных *анса*-цирконоценов с донорными заместителями в полимеризации: выявлены закономерности, влияющие на активность катализатора и молекулярную массу получаемого полимера, связанные со спецификой взаимодействия MAO с кислородами полярных групп.

Таким образом, в диссертационной работе Ивченко П. В. Создано и развито новое научное направление - лиганд-ориентированный дизайн эффективных металлоценовых прекатализаторов полимеризации терминальных алкенов. При этом использован комплексный подход, включающий синтез органического лиганда, а также получение металлоценового прекурсора с использованием новых - в том числе и стереоселективных - методов, и верификацию проведением полимер-теста. Дизайн металлоценовых прекатализаторов выполнен на основе анализа данных о механизме металлоценовой полимеризации алкенов, факторов, влияющих на протекание основной и побочных

реакций, с использованием квантово-химического моделирования и вновь предложенной концепции "координационной готовности" лиганда. Результатом стало решение актуальной научно-технической задачи по созданию новых классов синтетически доступных, универсальных, высокоактивных металлоценовых предшественников катализаторов гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации, во многих случаях превосходящих по своим характеристикам известные каталитические системы.

Диссертационная работа Ивченко П. В. характеризуется четкой синтетической направленностью и большим объемом соответствующего материала, чем во многом обусловлен ряд недостатков диссертации, связанных с не всегда подробным обсуждением многочисленных рентгеноструктурных исследований и, в особенности проведением и описанием тестирования полученных металлоценов в катализе без подробного анализа микроструктуры получаемых полимеров. Можно утверждать, что данные РСА носят иллюстративный характер и могли бы быть вынесены в приложения. К недостаткам проведения исследования полимеризации можно отнести не всегда ясный выбор условий для проведения сравнений, их изменение не только при переходе от одной группы катализаторов к другой, но и внутри одной группы (напр. в Таблице 1.6). Во многих случаях «оторванность» таких экспериментов от предыдущего литературного материала по описанию особенностей катализаторов полимеризации не позволяет читателю быстро ориентироваться в выборе систем сравнения, не всегда дается обоснование выбора таких отдельных комплексов как «стандартов», по-видимому, предполагается, что читатель должен сделать обоснование на основе введения и всего массива ранее приведенной информации. Нет описания процедуры получения так называемых «суппортированных» (в катализе давно устоявшийся термин – «нанесенных») катализаторов. Это позволяет говорить о том, что представленный материал в ряде случаев носит скорее иллюстративный характер, что, впрочем, не меняет общих качественных выводов по влиянию структуры лиганда и комплекса на активность и свойства получаемых полимеров. Следует также отметить ряд недостатков в оформлении, таких как рисунки во введении на английском языке, неудачные «сленговые» формулировки (напр. «Металлоцены стабильны в условиях катализа» без указания о каком процессе идет речь), обозначения процесса  $\beta$ -элиминирования как спонтанного  $\beta$ -гидридного переноса с образованием металл-гидридов и алкенов и др.

В целом, очевидно, что при указанных выше не принципиальных недостатках работы, общая ее оценка, несомненно, очень высока, и нет никаких сомнений, что

выполненное Ивченко П. В. исследование полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Ивченко Павел Васильевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений. Автореферат и публикации верно отражают содержание диссертации.


Результаты диссертационной работы Ивченко П. В. могут быть использованы при проведении научных работ и чтении лекционных курсов в МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва), в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова (Москва), в ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского (Москва), в ИНХС РАН им. А.В.Топчиева, в ИХФ им. Н. Н. Семенова РАН (Москва), в Нижегородском государственном университете (Нижний Новгород), Новосибирском государственном университете (Новосибирск), в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск).

Полученные Ивченко П. В. практические результаты могут быть применены в разработке отечественных моноцентровых катализаторов гомо- и сополимеризации терминальных алкенов в научно-исследовательских центрах российских компаний - производителей полиолефинов: ООО "Томскнефтехим" (Томск), ОАО "Нижнекамскнефтехим" (Нижнекамск), ООО "Полиом" (г. Омск), ООО "Тобольск - полимер" (Тобольск).

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании научного коллоквиума лаборатории № 4 Химии углеводов Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (протокол № 2 от 20 февраля 2014 года).

Зав. лабораторией № 4 Химии углеводов Института нефтехимического синтеза им.  
А.В.Топчиева Российской академии наук

д.х.н.




---

А.Л.Максимов

Секретарь лабораторного коллоквиума,

к.х.н.



---

А.Б.Куликов