

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию

Антонова Артема Артемовича

на тему: **«Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов на основе иминопиридиновых комплексов никеля(II)»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ

В диссертационной работе Антонова А.А. проводится исследование химии комплексов никеля(II) на основе иминопиридиновых лигандов, содержащих электроноакцепторные заместители, которые являются предшественниками катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов. Кроме того, подробно изучена каталитическая активность полученных комплексов никеля(II), активированных металлоорганическими соединениями, а также методом ЯМР спектроскопии подробно исследовано строение предшественников активных центров катализаторов полимеризации олефинов на основе этих комплексов. В настоящее время комплексы никеля с различными органическими лигандами рассматриваются в качестве перспективных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов. По сравнению с металлоценовыми комплексами они более устойчивы, менее оксофильны, способны вести полимеризацию олефинов с использованием более дешевых сокатализаторов и позволяют получать ранее недоступные полимерные материалы. Среди соединений, содержащих в своем составе би- и тридентатные N-донорные иминопиридиновые лиганды, в настоящее время достаточно подробно изучены только системы на основе комплексов никеля с такими лигандами, содержащими в ароматических фрагментах электронодонорные заместители. С другой стороны, важным и интересным с научной и практической точек зрения является исследование аналогичных соединений, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматических кольцах, поскольку описанная в литературе аналогичная модификация каталитических систем на основе иминопиридиновых комплексов железа(II) и кобальта(II) позволила повысить стабильность катализаторов и значительно увеличить их активность. Таким образом, чрезвычайно актуальным является исследование влияния электроноакцепторных заместителей в ароматических кольцах иминопиридиновых лигандов на каталитические свойства соответствующих комплексов никеля(II), а также подробное изучение возможных интермедиатов этой каталитической реакции.

Работа Антонова А.А. построена по традиционной схеме и включает следующие основные разделы: введение; литературный обзор; экспериментальную часть; два раздела,

посвященных описанию результатов работы и их интерпретации; а также заключительный раздел, содержащий основные выводы из проведенных исследований.

Вводный раздел и литературный обзор обосновывают необходимость проведения исследования. Подробно изучена основная литература по теме диссертации. В том числе рассмотрена история открытия первых комплексов никеля(II) с иминопиридиновыми лигандами, подробно описаны катализаторы на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) для полимеризации и олигомеризации олефинов, а также аналогичные катализаторы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II). Оценивая обзор литературы в целом, отмечу, что он дает исчерпывающую информацию по заявленным темам, составлен на хорошем профессиональном уровне, полностью раскрывает поставленную задачу и гармонично сочетается с последующими разделами диссертации. Поэтому при анализе основных результатов работы мне часто приходилось обращаться к литературному обзору.

Экспериментальная часть диссертации изложена также в классическом стиле и включает подробное описание проведенных экспериментов, результатов аналитических и физико-химических исследований. Приводится описание синтеза 2-иминопиридиновых, бис(имино)пиридиновых лигандов и соответствующих комплексов никеля, а также методики проведения каталитических экспериментов по полимеризации и олигомеризации этилена, полимеризации норборнена, способов приготовления образцов комплексов никеля с металлоорганическими активаторами и спектроскопические данные, подтверждающие строение частиц, образующихся при взаимодействии изученных комплексов с сокатализатором. Автор свободно ориентируется в современных методах физико-химических исследований, включая ЯМР спектроскопию высокого разрешения на различных ядрах, а также квалифицированно интерпретирует результаты этих исследований. Достоверность и высокое качество экспериментальных результатов сомнений не вызывают. Это, в свою очередь, обуславливает корректность интерпретации результатов и достоверность основных выводов работы.

Первый раздел, посвященный обсуждению полученных результатов, (раздел 1.3) описывает химию катализаторов на основе на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II). Необходимые лиганды были получены в результате конденсации замещенных 2-пиридинкарбоксальдегидов с соответствующими анилинами в присутствии кислотных катализаторов. Никелевые предкатализаторы были синтезированы по реакции между свободными лигандами и 1 экв.  $NiCl_2$  или комплекса  $NiBr_2$  с 1,2-диметоксиэтаном. Строение одного из полученных соединений - комплекса никеля **Ni1** - было изучено методом рентгеноструктурного анализа. Следует отметить не очень удобный стиль построения синтетических схем, в которых отсутствуют выходы соответствующих

продуктов. Конечно, эта информация имеется в экспериментальной части работы, однако было бы гораздо удобнее, если бы она была продублирована в схемах.

Затем автор подробно изучил каталитическую активность комплексов **Ni1-Ni9** (активированных MAO) в реакции олигомеризации этилена. Оказалось, что все изученные катализаторы обладают высокой каталитической активностью (до 9600 кг олигомеров / (моль Ni) ч бар), образуя в большинстве случаев димеры (с умеренной селективностью по  $\alpha$ -C4 алкенам) и тримеры этилена (различные изомеры гексена) в качестве основных продуктов. Очень интересным и важным с научной точки зрения является обнаруженный соискателем факт значительного роста активности катализатора на основе комплексов, содержащих в лиганде трифторметильную группу в орто-положении ароматического кольца при иминном атоме азота, что, помимо прочего, может быть связано с возможной координацией атома(ов) фтора с атомом никеля в активной частице катализатора. Факторы, влияющие на селективность образования продуктов олигомеризации, подробно обсуждаются в диссертации с учетом возможного влияния электронных и стерических эффектов заместителей на скорость протекания тех или иных стадий процесса.

В следующем подразделе диссертации Артем Артемович обсуждает результаты исследований каталитической активности комплексов **Ni10-Ni24** (активированных MAO) в реакции полимеризации этилена. В этом случае активность катализаторов достигала величины 6600 кг ПЭ / (моль Ni) ч бар, а продуктом реакции был низкомолекулярный разветвленный полиэтилен (ПЭ). В этом случае также было найдено, что введение трифторметильной группы или атома фтора в орто-положение ароматического кольца при иминном атоме азота сопровождается значительным ростом активности соответствующих катализаторов полимеризации. Следует положительно отметить выполненное на высоком научно-техническом уровне исследование микроструктуры полученных образцов полиэтилена методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения, а также попытку анализа влияния электронных и стерических эффектов заместителей в ароматическом фрагменте при иминном атоме азота на активность соответствующих катализаторов и строение получаемого ПЭ.

Интересно и важно прежде всего с практической точки зрения исследование образцов 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) нанесенных на силикагель, допированный алюминием. Этот подход, позволяющий использовать вместо дорогих активаторов, таких как MAO или MMAO, более доступные активаторы на основе простых алюминийорганических соединений, таких как ДЭАХ или ТИБА, основан на том, что сама поверхность носителя, обработанная алюминийорганическим соединением, содержит высокорекционноспособные Льюисовские центры, которые способны эффективно активировать молекулы предкатализатора, генерируя реакционноспособные

катионные комплексы переходного металла. В качестве недостатка следует отметить, что существуют более эффективные методы допирования алюминием силикагеля, чем тот, который автор использовал в своей работе.

Следующий раздел диссертации также посвящен обсуждению полученных результатов, но уже с использованием бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) в качестве предкатализаторов. На первом этапе этой работы автор провел синтез ряда ключевых комплексов никеля указанного типа, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце при иминном атоме азота. Была разработана универсальная методика синтеза необходимых лигандов, которые, как оказалось, труднодоступны с использованием традиционных методов синтеза. Очень важно, что этот метод, основанный на реакции, катализируемой MAO, нанесенным на поверхность силикагеля, позволяет осуществлять синтез оснований Шиффа в более мягких условиях и получать требуемые продукты конденсации галоген- и трифторметилзамещенных анилинов с 2,6-диацетилпиридином с высокими выходами и практически полным отсутствием побочных процессов. Синтез никелевых комплексов был проведен по стандартной схеме, а соединения **Ni29** и **Ni30** были охарактеризованы, в том числе, методом рентгеноструктурного анализа. Затем, Артем Артемович подробно изучил каталитические свойства комплексов (активированных алюминийорганическими соединениями) в реакциях олигомеризации этилена и полимеризации норборнена. Следует отметить, что до настоящего момента полимеризация норборнена на катализаторах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) изучена не была. Было показано, что ряд комплексов образуют катализаторы, обладающие высокой активностью в полимеризации норборнена - до 1000-2000 кг полинорборнен / (моль Ni) ч при проведении реакции при 30°C и соотношении норборнен/Ni = 25000. Вместе с тем, было показано, что каталитическая система на основе комплекса никеля (II), содержащего в своем составе лиганд с одним акцепторным заместителем в орто-положении фенильного кольца при иминном атоме азота (комплекс **Ni30**), обладает наименьшей активностью в полимеризации норборнена. Наибольшую активность и степень превращения мономера удалось наблюдать при использовании в качестве катализаторов систем на основе комплексов, содержащих акцепторные группы в мета- и пара- положении ароматического кольца при иминном атоме азота. На основании этих результатов соискатель делает вывод о том, что увеличение активности в основном обусловлено электронными эффектами (наличие акцепторных заместителей), а не объёмных заместителей в орто-положениях, приводящих к падению активности из-за значительных стерических затруднений при координации мономера к атому никеля. При 70°C закономерности каталитической полимеризации норборнена в присутствии бис(имино)пиридиновых комплексов

никеля(II) немного изменяются, но самое главное, что происходит, - это значительный рост активности изученных катализаторов, позволяющих, в том числе, получать полинорборнен с очень высокой молекулярной массой - до 4500000 Да (Mw).

В заключительном подразделе автор обсуждает полученные результаты использования современных методик ЯМР спектроскопии для установления строения интермедиатов, образующихся при активации бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) и аналогичных комплексов ванадия(III) под действием MAO и  $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . В результате проведенных исследований было однозначно доказано, что, в то время, как бис(имино)пиридиновые комплексы ванадия(III) (как и аналогичные комплексы железа(II)) при активации под действием MAO или  $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  образуют гетеробиядерные ванадий-алюминиевые ионные пары, являющиеся предшественниками каталитически активных частиц, аналогичные комплексы никеля(II) образуют ионные пары состава  $[\text{LNi(II)Me}]^+[\text{A}]^-$ , где  $\text{A}^-$  - противоион  $[\text{MeMAO}]^-$  или  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , которые являются "истинными" интермедиатами процесса полимеризации олефинов с использованием бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II).

В заключение, хочу отметить, что у меня нет существенных замечаний по тексту и сути диссертации. Конечно, встречаются отдельные опечатки, но их количество значительно меньше количества опечаток в средней диссертации. Ну и, естественно, стоит упомянуть не всегда логичную интерпретацию влияния природы заместителей в лигандах на каталитическую активность соответствующих катализаторов и микроструктуру образующегося полимера. Очевидно, что для такой сложной и многостадийной реакции, как каталитическая полимеризация олефинов (включая без ограничения процессы, происходящие при активации предкатализатора) очень сложно найти корректные корреляции и объяснения, не изучив досконально механизм процесса, включая соотношение скоростей его отдельных стадий. Но это задача как минимум докторской диссертации по теме, и она явно выходит за рамки рассматриваемой квалификационной работы. В целом, следует отметить, что диссертация Артема Артемовича является цельным и законченным исследованием, которое вносит существенный вклад в каталитическую химию соединений переходных металлов. Выявленные замечания не являются существенными и не оказывают влияния на общее благоприятное впечатление от работы. По своему научному значению и новизне, практической ценности, объему работы, характеру представления фактического материала, достоверности результатов и выводов, а также полноте опубликования результатов работа полностью соответствует основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат в полной мере отражает основные положения и выводы диссертации.

Таким образом, диссертационная работа на тему "Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов на основе иминопиридиновых комплексов никеля (II)" является законченной научно-квалификационной работой, полностью соответствующей критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Антонов Артем Артемович, безусловно заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 - "Кинетика и катализ".

21 октября 2016 года

Официальный оппонент

Воскобойников Александр Зельманович

Доктор химических наук по специальности 02.00.08 - "Химия элементоорганических соединений" (1996)

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломносова

E-mail: [voskoboynikov@med.chem.msu.ru](mailto:voskoboynikov@med.chem.msu.ru), тел. +7 (495) 939 4764

Ведущий научный сотрудник

кафедры МХиТОС

химического факультета МГУ

имени М.В.Ломоносова

профессор

А.З. Воскобойников

Подпись Воскобойникова А.З. удостоверяю

Декан химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

академик РАН

В.В.Лунин