

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Гришина Ивана Дмитриевича "КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ"**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационное исследование И.Д.Гришина выполнено в области дизайна эффективных каталитических систем в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) и посвящено проведению комплексного исследования каталитической активности карборановых кластеров рутения и некоторых других металлов различного состава и строения в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома, а также синтезу новых металлокарборанов как перспективных катализаторов, и разработке на их основе эффективных каталитических систем и композиций для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что контролируемый синтез полимеров, в частности, по механизму с переносом атома, позволяет получать востребованные функциональные гомо- и сополимеры недоступные обычными методами. При этом, разработка новых эффективных катализаторов для контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома, установление корреляций между их структурой и свойствами, а также формирование теоретических представлений, позволяющих предсказывать эффективность металлокомплексных катализаторов являются важными задачами современной химии элементоорганических соединений.

Считается общепринятым, что разработку перспективных катализаторов для контролируемого синтеза макромолекул следует осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью. К соединениям такого типа относятся карборановые комплексы рутения, меди, железа и некоторых других

переходных металлов, которые активно исследовались в стехиометрических и каталитических реакциях с участием органических и металлоорганических соединений, однако ранее практически не применялись в синтетической химии полимеров в качестве катализаторов.

Несомненна *научная новизна, теоретическая и практическая значимость* диссертационной работы. Автором получена серия ранее не описанных карборановых комплексов рутения *κ*-строения с дифосфиновыми лигандами, способных эффективно катализировать протекание контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Выявлены корреляции между строением рутенакарборановых комплексов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму ATRP. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в *κ*-рутенакарборанах, их стабильностью и активностью в радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. На основе рутенакарборанов и аминов разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантово-химического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металлакарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации; предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Установлены корреляции между результатами исследования металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии. С использованием разработанных металлокомплексных каталитических систем получены функциональные сополимеры на основе метакриловых мономеров, потенциально применимые в качестве основы фоторезистивных композиций и универсальных присадок к гидроочищенным дизельным топливам.

Диссертационная работа И.Д.Гришина построена не совсем традиционно. Обсуждению основных результатов работы предшествует не Литературный обзор, а Литературное введение, в котором коротко, но очень емко, изложено современное состояние основных подходов, используемых для проведения контролируемой радикальной полимеризации, а также подробно и ясно обоснованы цели и план проведения диссертационного исследования. На мой взгляд, литературное введение написано удачно, что помогает в восприятии диссертации в целом.

Достаточно объемная Глава 2 «Результаты эксперимента и их обсуждение» поделена на десять разделов в соответствии с логикой проведения исследования: раздел 2.1 посвящен синтезу, разделы 2.2-2.5 электрохимическому, масс-спектрометрическому исследованию новых карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами и квантово-химическому моделированию строения и реакционной способности карборановых комплексов рутения, а разделы 2.6-2.10 – различным аспектам применения карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров.

В синтетической части работы описан синтез целой серии карборановых комплексов рутения с бис-дифенилфосфиновыми лигандами, различающимися длиной мостика между атомами фосфора (от 2-х членных до 5-ти членных метиленовых мостиков). Было показано, что в процессе синтеза удалось не только получить различные карборановые производные рутения в степенях окисления +3 и +4, но также зафиксировать процесс подшивки фенильной группы лиганда к карборановому фрагменту, сопровождающийся выбросом молекулы водорода и образованием орто-фениленциклоборированных производных. Как было показано впоследствии, полученные соединения обладают повышенной стабильностью, что позитивно отражается на их каталитической эффективности. Пожалуй, выбор фосфинов в данной части работы нельзя признать исчерпывающим. Интересно было бы узнать, как ведут себя карборановые комплексы рутения на основе алкилфосфинов, фосфитов, амидофосфитов, а также орто-замещенных арилфосфинов, диметиленфенилендифосфинов и BINAP. Непонятно также, почему не были синтезированы рутениевые комплексы на основе аминсодержащих фосфинов, особенно учитывая, что амины оказывают плодотворное влияние на процесс полимеризации, катализируемый карборановыми комплексами рутения.

Часть диссертации, посвященная систематическому исследованию новых карборановых комплексов рутения, на мой взгляд, лишена серьезных недостатков. Не совсем понятно лишь, почему не были предприняты шаги по изучению механизма образования орто-фениленциклоборированных производных. На мой взгляд, установления факта того, что это энергетически выгодный процесс является недостаточным.

Особый интерес вызывают разделы диссертации, посвященные применению карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров. На примере полимеризации ММА в присутствии основных выделенных карборановых комплексов рутения (0,125 мол. %) и четыреххлористого углерода (0,25 мол.%) при 80°C было показано, что системы на основе рутенакарборанов и четыреххлористого углерода способны эффективно проводить синтез ПММА в режиме «живых» цепей. Как следует из полученных данных, при использовании большинства исследуемых металлокомплексов полимеризация носит контролируемый характер, что проявляется в узком ММР полученных образцов ($M_w/M_n < 1.5$) и хорошей корреляции значений молекулярной массы полученных полимеров с теоретически рассчитанными величинами. При этом степень контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров зависит как от природы фосфинового лиганда, так и способа координации карборанового лиганда с атомом металла: *экзо-нидо* или *клозо*. Полимеры, синтезированные с участием *экзо-нидо*-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими значениями среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) ММ и относительно широким ММР. *Клозо*-рутенакарбораны оказались более перспективными с точки зрения проведения полимеризации в контролируемом режиме. При использовании в качестве катализаторов ряда *клозо*-рутенакарборанов параметр M_w/M_n не превышает 1.2.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о существенном влиянии строения фосфинового лиганда на степень контроля над процессом. Наиболее узким ММР характеризуются образцы, полученные в присутствии комплексов рутения с "длинноцепочечными" дифосфиновыми лигандами: $dpprb$ и $dpprpt$. По-видимому, прежде всего, это связано с пространственными факторами и расположением лигандов в координационной сфере металла. Как следует из сравнения данных, полученных в результате РСА, присутствие в молекуле

металлакарборана более "мягкого" дифосфина (с большим числом метиленовых звеньев) приводит к увеличению валентного угла P-Ru-P, что делает атом металла менее экранированным и доступным для реакции с растущей полимерной цепью. Кроме того, большое число звеньев в метиленовой цепочке дифосфина способствует повышению лабильности лиганда, что облегчает взаимодействие комплекса с полимерной цепью при инициировании или реинициировании полимеризации. Наличие в структуре металлакарборана *o*-фениленциклоборированного фрагмента также создает благоприятные условия для осуществления контроля над процессом. Наиболее узкодисперсные образцы получены при использовании в качестве катализаторов рутенакарборановых кластеров **6**, **8**, **14** именно с такими фрагментами в составе. Это может быть связано как с особыми свойствами таких комплексов, так и с тем, что «неперегруппированные» дифенилфосфиновые комплексы могут превращаться в металлакарбораны содержащие *o*-фениленциклоборированный фрагмент, вследствие чего полидисперсность образующегося полимера увеличивается.

Установлено, что введение добавок алифатических аминов (триэтиламина и *трет*-бутиламина) существенно ускоряет полимеризацию ММА в присутствии рутенакарборанов и позволяет уменьшить время достижения предельной конверсии, а в ряде случаев приводит к увеличению максимального выхода полимера. Примечательно, что при этом сохраняется весьма узким ММР ($M_w/M_n < 1.2$) образующихся полимеров.

Несколько функциональных гомо- и сополимеров было синтезировано с использованием систем на основе рутенакарборанов и аминов (комплекс **6** и изопропиламин). Было показано, что в гомополимеризацию вступают (мет)акрилатные мономеры и стирол, и не вступают винилхлорид и акрилонитрил. При этом, винилакрилат способен вступать в сополимеризацию с акрилатами. На основании данных ГПХ был сделан вывод о том, что полимеризацию можно проводить постадийно с образованием двойных и тройных блок-сополимеров. Один из полученных сополимеров – сополимер винилацетата со стеарилметакрилатом – как было показано, проявляет полезные свойства, а именно понижает температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива. При этом, он не только не

уступает широко применяемой в настоящее время товарной присадке Dodiflow, но и превосходит ее.

Таким образом, диссертационная работа И.Д.Гришина представляет собой законченное исследование по синтезу карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами, их всестороннему изучению (РСА, ЭПР, ЯМР, DFT), а также исследование каталитических свойств полученных соединений в контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Именно комплексность проведенного исследования является его отличительной чертой и огромным достоинством.

При этом, на мой взгляд, работа содержит некоторые недостатки:

1. Остается открытым вопрос, имеют ли какие-то преимущества полученные карборановые рутениевые катализаторы контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома по сравнению с уже известными аналогами, как рутенийсодержащими (например, циклопентаденильными и инденильными комплексами рутения), так и содержащими более доступные металлы (например, Cu)? В частности, остается неясным, возможно ли с применением открытых И.Д.Гришиным карборановых рутениевых катализаторов получить полимеры недоступные с помощью других катализаторов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома?
2. Неубедительными являются приведенные масс-спектральные данные полиметилметакрилатов. Отсутствует описание спектров высокого разрешения, что не позволяет сделать вывод о том, что молекулы ПММА содержат фрагменты CCl_3 - и Cl -.
3. Отсутствуют ЯМР спектры для полученных полимеров, которые могли бы подтвердить заявленное строение полученных полимеров, включая состав со-полимеров.

В целом, диссертационная работа И.Д.Гришина производит хорошее впечатление. Основные выводы исследования выглядят обоснованными. Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа И.Д.Гришина изложена на 237 страницах машинописного текста. Список использованной литературы содержит 261 ссылку на работы российских и зарубежных авторов. Результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных журналах, с качественным международным рецензированием, что однозначно определяет ее высокий – мировой – уровень.

Публикации Гришина И.Д. по материалам работы и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Диссертационная работа Гришина Ивана Дмитриевича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (Химические науки).

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29

Телефон: +7 495 772 1128

Адрес электронной почты: inif@ips.ac.ru

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией металлоорганического катализа

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева,

Российской академии наук,

доктор химических наук



Нифантьев И.Э.

16 января 2017 г.

Подпись Нифантьева И.Э. заверяю

Ученый секретарь

ИНХС РАН, к.х.н.



Калашникова И.С.