

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Бикмеевой Альмиры Халиловны «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 – комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14- Кинетика и катализ

Димеры и олигомеры алкенов являются высоковостребованными веществами в химической промышленности, производстве смазочных материалов и адгезивов и т.д. Поиск новых, более эффективных подходов к синтезу таких соединений представляется важной и актуальной задачей.

В работе для проведения процессов димеризации и олигомеризации алкенов предложено использовать новые каталитические системы на основе комплексов переходных металлов IV подгруппы (Ti, Zr и Hf) в сочетании с алюминийорганическими соединениями и активаторами различного состава. Этот подход позволяет обеспечить высокие скорости реакций и эффективно регулировать их хемо- регио- и стереоселективность.

В работе получен ряд важных научных и практических результатов:

Разработаны каталитические системы Cp_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2 -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и найдены условия хемоселективного получения димеров и олигомеров терминальных алкенов $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ($\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Hex}^n, \text{Oct}^n, \text{Bu}^i, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$), позволяющие получать димеры алкенов с выходом до 98%. Исследовано влияние природы атома переходного металла и лигандного окружения на активность и хемоселективность каталитических систем. Показано, что замена атома Zr на Ti или Hf в составе металлоценов при проведении реакции в присутствии ММАО-12 приводит к снижению степени конверсии алкена и увеличению доли олигомеров в продуктах реакции.

Впервые показано, что в системах Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i; \text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) образуются биметаллические Zr,Zr- гидридные комплексы с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом - предшественники каталитически активных центров реакции димеризации.

Предложены каталитические системы на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов и активаторов (ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) в хлороформе, позволяющие в одном реакторе получать тетрамеры гексена-1 с выходом до 89%.

В работе использованы современные исследовательские методы: одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F), гомо- (COSY HH, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, метод диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопия кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, что позволяет сделать вывод о высоком экспериментальном уровне работы.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на 10 российских и международных конференциях.

В качестве замечания можно отметить следующее:

В автореферате неудачно скомпонованы схемы реакций, из-за этого структурные формулы и шрифт являются очень мелкими, что затрудняет их анализ.

Указанное замечание не снижает достоинства представленной Бикмеевой А.Х. работы и носят рекомендательный характер.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Бикмеевой А.Х. полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, и другим требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации А.Х. Бикмеева заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Мацько Михаил Александрович,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Отдела технологии каталитических процессов



2.04.2024

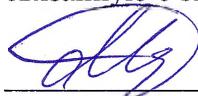
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5

тел.: +7 (383) 326-94-73

E-mail: matsko@catalysis.ru

Я, Мацько Михаил Александрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела А.Х. Бикмеевой.



Мацько Михаил Александрович

Подпись Мацько Михаила Александровича заверяю:

Учёный секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Дубинин Ю.В.