



**МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,  
ГСП-1, 119991  
Телефон: +7(495) 939-10-00  
Факс: +7(495) 939-01-26

28.03.2024 № 202-24/013-0  
На № \_\_\_\_\_

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский  
государственный университет имени М.В.

Ломоносова», д.ф.-м.н. профессор

А. А. Федянин



2024 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова на диссертационную работу **Бикмеевой Альмиры Халиловны**

«Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

**Актуальность темы исследования.** Каталитические системы на основе солей и комплексов переходных металлов, алюминийорганических соединений (АОС) и активаторов хорошо известны с середины прошлого столетия. Большой масштаб исследований связан с возможностью эффективного получения практически важных продуктов - димеров и олигомеров алкенов, а также полимеров, широко известных как полиальфаолефины (ПАО). Димеризация и олигомеризация  $\alpha$ -олефинов с помощью каталитических систем на основе комплексов переходных металлов (Zr, Ti, Hf, Ni, Co, Fe, V и т.д.), проходящая с высоким выходом и селективностью, используется преимущественно для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. В связи с этим развитие и разработка новых эффективных методов селективной димеризации и олигомеризации виниловых мономеров представляет собой актуальную научно-практическую задачу. Кроме того, существует необходимость всестороннего изучения механизмов действия гомогенных одноцентровых катализаторов. Одним из важных направлений в этой области становятся исследования роли гидридных

интермедиатов в процессах трансформации алкенов, в том числе реакциях димеризации и олигомеризации, механизм действия которых остается открытым вопросом.

**Научная новизна.** В результате систематического исследования систем на основе  $\eta^5$ -комплексов переходных металлов ( $M = Ti, Zr, Hf$ ), алюминийорганических соединений и активаторов в реакциях димеризации и олигомеризации терминальных алкенов, а также структуры и реакционной способности интермедиатов, разработаны новые каталитические системы  $L_2ZrY_2$  ( $Y = H, Cl$ )-АОС-активатор для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов. Установлена зависимость активности и хемоселективности каталитических систем от природы переходного металла, лигандного окружения, структуры АОС, активатора и субстрата, а также условий реакции. Предложен однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% в каталитической системе на основе  $[Cp_2ZrH_2]_2$  или  $Cp_2ZrCl_2$ , изобутилаланов, ММАО-12 или  $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$  в хлорсодержащих растворителях. С помощью ЯМР спектроскопии установлена структура гидридных интермедиатов, образующихся в реакциях гидридов и хлоридов металлоценов с АОС и Al- или B-содержащими активаторами. Показано, что биметаллические гидридные Zr,Zr-интермедиаты с  $[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом, ассоциированные с сокатализатором, являются предшественниками каталитически активных центров реакции димеризации алкенов. Разработаны методы синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1.

**Теоретическая значимость** результатов диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи между реакционной способностью каталитических систем металлоцен-АОС-активатор и природы переходного металла, структуры лиганда, активатора и условий проведения процесса, показана зависимость направления реакции от структурных особенностей металл-гидридных интермедиатов, образующихся в изучаемых системах.

**Практическая значимость** работы состоит в разработке каталитических систем на основе  $\eta^5$ -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Разработан однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 под действием каталитических систем  $Cp_2ZrY_2$  ( $Y = H, Cl$ )- $XAlBu_2$  ( $X = Cl, H$ )-активатор (ММАО-12 или  $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ ) в среде хлорсодержащих растворителей. Предложены методы трансформации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы, содержащие разветвленный углеводородный заместитель, перспективные для дальнейшего использования в химии материалов.

**Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Высокая достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечена применением современных методов установления структуры веществ и воспроизводимостью полученных данных. В работе

использованы современные методы гомогенного металлокомплексного катализа, классические методы исследования и установления структуры органических и металлоорганических соединений, в том числе одномерная ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), гомо- (COSY HH, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, метод диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопия кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография.

#### **Оценка содержания диссертации.**

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, содержит 190 страниц машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (196 наименований) и списка сокращений. Диссертация содержит 76 схем, 42 рисунка, 16 таблиц.

Во **введении** представлены общие положения диссертации: актуальность работы; сформулированы цель и задачи исследования; описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов; положения, выносимые на защиту; апробация работы и научные публикации; вклад автора в выполненные исследования.

**В первой главе (литературный обзор)** представлен обзор отечественной и зарубежной литературы по каталитическому синтезу димеров и олигомеров терминальных алкенов. Приведены литературные данные по строению гидридных комплексов, образующихся в реакции металлоценов с АОС и активаторами, как возможных каталитически активных центров реакции димеризации и олигомеризации алкенов.

**Во второй главе (обсуждение результатов)** представлены результаты собственных исследований, направленных на изучение активности и хемоселективности каталитических систем  $\text{L}_2\text{MY}_2$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ )-АОС-активатор (метилалюмоксан,  $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) в реакции димеризации и олигомеризации терминальных алкенов. Исследовано влияние природы атома переходного металла, лигандного окружения, АОС, активатора и условий реакции на каталитические свойства систем. Осуществлено ЯМР-исследование структур промежуточных комплексов в системах металлоцен-АОС-активатор. С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии и спектроскопии кросс-корреляции фотонов проведена оценка размеров частиц, образующихся в системах  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ - $\text{HAlBu}^i_2$ -активатор,  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - $\text{ClAlBu}^i_2$ -активатор. Разработаны методы синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1.

**Третья глава (экспериментальная часть)** содержит перечень приборов и используемых реактивов, методики синтеза и результаты физико-химического анализа полученных соединений.

**Заключение и выводы**, сделанные на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы.

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, цитируемых Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы докладов на 10 российских и международных конференциях. Получен 1 патент РФ на изобретение. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают суть диссертации.

Материал, представленный в диссертации и в автореферате не содержит принципиальных недостатков, отличается логичностью изложения, содержательностью, удобством восприятия, полностью отражают суть работы.

**По тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания и пожелания**

1. В литературном обзоре представлены сведения по синтезу димеров и олигомеров  $\alpha$ -олефинов в присутствии металлоценов и постметаллоценов, а также информация о структуре комплексов, образующихся в реакции комплексов переходных металлов с алюминийорганическими соединениями и активаторами. К сожалению, не представлен материал по известным методам синтеза алкантиолов, в том числе на основе винилиденовых димеров алкенов.

2. Автором проведено экспериментальное ЯМР исследование структуры гидридных интермедиатов, образующихся в реакции цирконоценов с  $\text{HAlBu}_2^i$  в присутствии различных активаторов. Возможно ли привлечение других методов, прежде всего РСА, для подтверждения найденных структур? В чем заключается активирующее действие сокатализаторов (метилалюмоксана,  $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) в изучаемых процессах?

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают ценности выполненного на хорошем уровне научного исследования.

**Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.**

Полученные Бикмеевой А.Х. результаты исследований представляет несомненный интерес для научных коллективов, работающих в области катализа, таких как ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН», ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова», ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», Институт металлорганической химии им. Г.Н. Разуваева РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (химический факультет), ИрИХ им. Фаворского СО РАН и других центрах, занимающихся изучением химии металлокомплексов.

**Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.**


Диссертационная работа Бикмеевой А.Х. «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические

свойства систем и интермедиаты реакций» соответствует паспорту специальности 1.4.14 Кинетика и катализ в разделах исследований п. 2. «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования»; п. 3. «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»; п. 5. «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Рассматриваемая работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положений о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор, Бикмеева Альмира Халиловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Бикмеевой А.Х. и отзыв обсуждены и одобрены на заседании объединенного семинара Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», протокол № 8 от 11 марта 2024 г.

Зам. зав. кафедрой органической химии  
Химического факультета «Московского  
государственного университета имени  
М.В. Ломоносова»,  
доктор химических наук, профессор

 Е. К. Белоглазкина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Телефон: (495) 939-10-00

Адрес электронной почты: [info@rector.msu.ru](mailto:info@rector.msu.ru)

Веб-сайт: <https://www.msu.ru/>

