

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

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 (Химические науки).

Олигомеризация легких олефинов (этилена, пропена и бутенов) в топливо и полезные химические вещества исследуется и практикуется коммерчески уже много лет. Одним из практически важных промышленных процессов является производство линейных  $\alpha$ -олефинов. При этом в последнее время существенно возрастает спрос на низшие олигомеры (бутен-1, гексен-1 и октен-1) и, соответственно, интерес к процессам их селективного получения. В настоящее время большинство промышленных полиолефинов получают путем полимеризации этилена и пропилена, катализируемой смесью соединений переходных металлов и триалкилалюминия. Со времен работ Циглера и Натта такие системы получили широкое развитие и действуют как эффективные и селективные катализаторы для многих типов полимеризации олефинов. Однако основная проблема этих катализаторов — отсутствие четкости понимания природы/структуры активного центра, что затрудняет рациональный дизайн новых более эффективных каталитических систем. Поэтому диссертационная работа А.Х. Бикмеевой, направленная на разработку новых каталитических систем на основе  $\eta^5$ -комплексов переходных металлов 4 группы для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, установление структуры гидридных интермедиатов и их роли в изучаемых реакциях, является **актуальной и практически значимой**.

Диссертационная работа Альмиры Халиловны построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов,

экспериментальной части, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и списка сокращений Работа изложена на 190 страницах, включает 16 таблиц, 42 рисунка, 76 схем, библиография насчитывает 196 наименований.

Литературный обзор (глава 1) рассматривает имевшиеся до начала работы данные по каталитическому синтезу димеров и олигомеров терминальных алкенов, а также результаты исследований строения алюминийорганических соединений и комплексов циркония, образующихся в результате реакций цирконоценов  $\text{Cp}'_2\text{ZrX}_2$  ( $\text{Cp}' = \eta^5$ -циклопентадиенил и его аналоги;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$ ) с алюминийорганическими соединениями (АОС) и традиционно используемыми активаторами –  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , метилалюмоксан (МАО). Вторая глава – Обсуждение результатов – делится на несколько разделов, в которых обсуждаются результаты исследования каталитических свойств систем металлоцен-АОС-активатор в реакциях с терминальными алкенами, проведен анализ их строения, структуры и динамических свойств методами ЯМР спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов. В экспериментальной части (глава 3) приведено описание методик проведения каталитических реакций и модельных ЯМР экспериментов. Для полученных веществ приведены данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и масс-спектрального анализа. Все экспериментальные исследования синтезированных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура органических соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, не вызывают сомнений.

Сделанные соискателем выводы обоснованы, значимы и достоверны. Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, в том числе 5 - в международных рецензируемых изданиях, индексируемых библиографических базах Web of Science и Scopus, 1 патент, а также 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

При ЯМР исследовании структуры промежуточных комплексов, образующихся при взаимодействии  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$  с  $\text{ClAlR}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Bu}^i$ ) (раздел 2.2 диссертации), установлено образование описанных ранее гетерометаллических (Zr,Al) комплексов **121**, **123**, а также новых комплексов **166** и **167**. К сожалению, строение комплекса **166** не удалось однозначно установить спектральными методами. При этом относительная интенсивность сигналов в спектре NOESY для **166b** ...«свидетельствовала о наличии не более одного фрагмента  $\text{AlEt}_2$  в структуре»... этого комплекса. Из приведенных в диссертации данных остается неясным к какому фрагменту этого комплекса относится сигнал  $\delta_{\text{H}}$  1,35 м.д. (т, 8,1 Гц, 4H), если квинтет при  $\delta_{\text{H}}$  0,17 м.д. отнесен к сигналу протонов метиленовых фрагментов группы  $[\text{AlEt}_2]$ . Также не обсуждается, о какой структуре может свидетельствовать характер наблюдаемого расщепления гидридных сигналов комплекса **166b** ( $\delta_{\text{H}}$  -6,53 (т, 17,0 Гц, 1H) и -1,39 (д, 17,0 Гц, 2H)). Наконец, почему при имеющихся спектральных данных, позволяющих предполагать, что комплексы **166** состоят из фрагментов  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 / \text{Cp}_2\text{ZrHCl} / \text{ClAlR}_2$ , при проведении DFT расчётов рассматривался также комплекс, включающий два алюминийорганических фрагмента?

Проведенный расчёт химических сдвигов протонов для возможных изомеров комплекса **166b** не отличается высокой точностью соответствия с экспериментом, как и все подобные расчёты. Полученные данные показывают, что в изомерах **166b-1** - **166b-3** сигналы  $\text{H}^1$  находятся в более сильном поле относительно  $\text{H}^2/\text{H}^3$ , а разница химических сдвигов во всех случаях отклоняется от наблюдаемой экспериментально.

DFT расчёт показывает удлинение мостиковых связей Zr-H по сравнению с терминальными, что может свидетельствовать об активации этих связей в комплексах **166b**. Интересно было бы проанализировать данные для связей Al-H в изолированных алланах и мостиковых фрагментах Al-H-Zr. Это было бы дополнительным объяснением высокой реакционной способности

биметаллических Zr,Al комплексов по отношению к алкенам (см., напр., стр. 109-110).

На Рисунке 2.8 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  систем, полученных для различного соотношения  $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$  с  $\text{ClAlBu}^i_2$  и ММАО-12 в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $T = 298 \text{ K}$ ): а) 1:2:0; б) 1:2:5; в) 1:0:7, но, вероятно, есть путаница в условиях или нумерации спектров. Также, если допустить, что перепутаны условия а) и в), возникает вопрос, как может образоваться комплекс **168с** (верхний спектр) при отсутствии в системе  $\text{ClAlBu}^i_2$  или ММАО-12?

Порядок смешивания реагентов, указанный в подписи к рисунку 2.17, не соответствует описанию в тексте.

В некоторых случаях для спектров ЯМР указана температура 299.2 К или 298,8 К. Возникает вопрос, с какой точностью определяли температуру, при которой проводились измерения, и делалось ли это для измерений при комнатной температуре?

В Экспериментальной части (стр.143) в разделе «Алюминийорганические соединения» указано, что все операции с металлоорганическими соединениями выполняли в атмосфере аргона с использованием методов Шленка. Однако, большинство из использованных в работе металло- и элементоорганических соединений (предшественников катализатора, активаторов) также являются чувствительными к кислороду и влаге воздуха и требуют использования техники Шленка, применение которой к этим соединениям остается неясным из текста диссертации. Также возникает вопрос, проводилась ли и каким образом предварительная осушка дейтерированных растворителей.

Сделанные замечания, однако, носят скорее дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы А.Х. Бикмеевой. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа А.Х. Бикмеевой на тему «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» в полной мере соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени

кандидата наук в соответствии с пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор Бикмеева Альмира Халиловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

д.х.н., профессор РАН,  
заместитель директора по научной работе,  
руководитель отдела металлоорганических  
соединений ФГБУН Институт  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН

Н.В. Белкова  
25 марта 2024

г.

Москва, ул. Вавилова 28 стр. 1,

тел: +7-499-1350061

e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Доктор химических наук, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Подпись Н.В. Белковой заверяю:

Ученый секретарь Института  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
Кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова