

## 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», представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ

Диссертационная работа Бикмеевой А.Х. посвящена разработке селективных каталитических систем для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, аллил- и виниларенов на основе металлоценовых комплексов металлов подгруппы Ti, изучению структуры гидридных интермедиатов, их роли в механизме каталитических реакций олигомеризации, а также применению димеров алкенов, на примере димера гексена-1, в качестве субстратной базы для направленного синтеза тиолов и тиоэфиров. Актуальность данной темы во многом определяется тем, что основной постулируемый механизм олигомеризации алкенов включает участие гидридных комплексов переходных металлов в ключевых стадиях каталитического цикла, однако число *экспериментальных исследований* о роли непосредственно гидридов в реакциях ди- и олигомеризации алкенов ограничено. Продукты низкомолекулярной олигомеризации алкенов коммерчески востребованы в качестве сомономеров при полимеризации этилена, сырья для производства адгезивов, ПАВ, ароматизаторов, синтетических добавок для топлива. В настоящее время получение олигомеров олефинов реализовано в промышленности, например, процессами олигомеризации этилена в присутствии соединений Al, Ni, Ti и Cr (Ziegler-Alfol, SHOP, Alphabutol и Philips). В свою очередь, семейство каталитических систем на основе металлоценовых комплексов подгруппы титана в сочетании с метилалюмоксаном (MAO) и/или борорганическими соединениями обладает большим потенциалом для разработки высокоселективных процессов димеризации и олигомеризации алкенов. В этой связи оппонируемая диссертационная работа является *актуальной* в теоретическом и практическом отношении. Работа Бикмеевой А.Х. продолжает исследования, проводимые в Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по исследованию каталитических свойств систем на основе комплексов переходных металлов, опирается на большой экспериментальный и теоретический задел и, как следствие, *хорошо обоснована*. Значение этой работы отражает и тот факт, что выполняемые исследования проводились как в рамках тем государственного задания Минобрнауки РФ (№№ гос. регистрации(шифр темы) АААА-А19-119022290004-8 и FMRS-2022-0081), так и при государственной поддержке фондов РФФИ (№18-03-01159А) и РФФИ (№№ 19-73-10122, 22-23-00818, 23-73-00024).

Диссертационная работа Бикмеевой А.Х. построена по традиционной форме: она состоит из Введения, Литературного обзора, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Заключение, Выводов, Списка литературы (196 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов), а также Списка сокращений. Диссертация изложена на 190 страницах, включая 76 схем, 42 рисунка и 16 таблиц. В свою очередь, глава Обсуждение результатов разбита на 10 разделов.

Во *Введении* автором дано обоснование актуальности темы диссертации, степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту диссертации, степень достоверности полученных результатов и апробация работы, указан личный вклад автора. В целом, введение отвечает традиционной структуре, распространенной в рукописях диссертационных работ, и соответствует своим задачам.

В *первой главе* (Литературный обзор) проведен всесторонний анализ публикаций, посвященных свойствам каталитических систем для синтеза ди- и олигомеров терминальных алкенов, прежде всего, на основе комплексов подгрупп титана, современным представлениями о строении каталитически активных центров реакций. Автором проведена работа по обобщению и анализу результатов  $^1\text{H}$  ЯМР исследования гидридных  $\eta^5$ -комплексов циркония и гафния. Хочется отметить хорошее владение автором обсуждаемого материала, понимание маршрутов каталитических превращений, координационной химии, современных физических методов анализа.

Во *второй главе* (Обсуждение результатов) представлены собственные результаты диссертанта, их анализ и обсуждение. Вначале автором излагаются результаты исследований закономерностей действия каталитических систем на основе широкого ряда  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti в присутствии алюминийорганических сокатализаторов (АОС) ( $\text{HAl}^i\text{Bu}_2$ ,  $\text{ClAlMe}_2$ ,  $\text{ClAlEt}_2$ ,  $\text{ClAl}^i\text{Bu}_2$ ,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  и  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ) и активаторов (модифицированный MAO (МMAO-12),  $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) в реакциях димеризации и олигомеризации терминальных алкенов, аллил- и виниларенов. В этих подразделах детально изучено влияние природы переходного металла, структуры лиганда, АОС, активатора и условий проведения процесса (природа растворителя, температура и время реакции) на производительность и селективность каталитических систем. В результате разработаны каталитические системы на основе  $\eta^5$ -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Показано, что каталитические системы на основе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAl}^i\text{Bu}_2$ -активатор и  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $^i\text{Bu}$ )-активатор (метилалюмоксан,

$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$  или  $B(C_6F_5)_3$  позволяют селективно получать димеры алкенов с выходом до 98%. Также найдены условия синтеза и состав каталитической системы для селективного получения тетрамеров гексена-1. В следующих подразделах этой главы диссертации изучены структуры промежуточных комплексов методами ЯМР-спектроскопии. На основании детального ЯМР-исследования (в том числе методами COSY, NOESY, HMBC, HSQC, DOSY) впервые установлено, что в системах  $Cp_2ZrY_2$  ( $Y = H, Cl$ )- $XAlR_2$  ( $X = H, Cl$ ;  $R = Me, Et, 'Bu$ ;  $X = R = Me, Et, 'Bu$ )-активатор образуются биядерные Zr,Zr- гидридные комплексы с  $[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом и экспериментально определена их роль в качестве предшественников каталитически активных центров реакции димеризации терминальных алкенов в присутствии каталитических систем на основе комплексов циркония. При изучении методом DOSY значений гидродинамических радиусов частиц, а также размеров частиц методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов показана возможность образования в изучаемых в работе каталитических системах структур как молекулярного, так и надмолекулярного уровня. Далее во второй главе представлены результаты по разработке метода синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1, перспективных для дальнейшего использования. В результате предложены методы модификации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы, содержащие разветвленный углеводородный заместитель.

Вышесказанное составляет наиболее существенные результаты диссертации, определяющие несомненную *новизну, практическую и теоретическую значимость* работы Бикмеевой А.Х.

В *третьей* главе диссертации в полной мере и объеме представлены методические подробности проведения каталитических испытаний, особенности проведения исследований образцов физико-химическими методами анализа (ЯМР, ГЖХ-МС, ГПХ, спектроскопия кросс-корреляции фотонов), детали квантово-химического моделирования, подробные характеристики выделенных продуктов ди- и олигомеризации, методики получения тиопроизводных, так и изучения их поведения в модельных реакциях методом ЯМР-спектроскопии. Стоит отметить, что автором указаны детальные характеристики использованных импульсных последовательностей в ЯМР экспериментах. В совокупности это свидетельствует в пользу высокого экспериментального и теоретического уровня исследований, надежности и *достоверности* полученных данных

По материалам проведенного исследования сделано заключение и выводы, в совокупности сжато и доступно отражающие все основные достигнутые результаты.

Диссертационная работа Бикмеевой Альмиры Халиловны, безусловно, имеет практическое и теоретическое значение, представляет собой целостное и систематические

исследование разработке новых каталитических систем на основе  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti и установлению механизмов селективной ди- и олигомеризации терминальных алкенов. Научные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области металлокомплексного катализа, нефтехимии, координационной химии, спектроскопии ЯМР.

В порядке замечаний и вопросов по работе можно отметить следующее:

1. Не совсем понятен выбор автором именно модифицированного метилалюмоксана (сополимера с *n*-октилалюмоксаном) ММАО-12 в качестве активатора (сокатализатора), чем это было обусловлено?
2. Не могут ли быть объяснены результаты экспериментов, обсуждаемые на с. 72, а также представленные в табл. 2.2 по изменению доли димеров в продуктах реакции при варьировании мольного отношения [В]:[Zr] с 0.3 до 1.0 увеличением числа активных центров и глубины протекания реакции, а не образованием различных типов активных комплексов?
3. На с. 88 автор выдвигает гипотезу о том, что димеризация продукта **15** протекает без участия переходного металла. Есть ли экспериментальные свидетельства в пользу данного предположения?
4. При сравнении данных ЯМР-исследований ключевого Zr,Zr-гидридного интермедиата, DFT-моделирования предполагаемой структуры интермедиата и DFT-расчёта химических сдвигов ( $\delta_H$ ) комплекс **166b-1** был предложен как наиболее вероятная структура. Учитывалась ли природа растворителя при моделировании? Наблюдалась ли корреляция между интенсивностью сигналов в NOESY-спектрах и расстояниями между атомами водорода в модельных структурах типа **166b**?
5. Возможно ли «структурно» объяснить существенное уменьшение коэффициента диффузии для частиц типа **170b**? Являются ли агрегативно-устойчивыми данные системы, в особенности с учетом определённого методом PCCS размера части для растворов  $V(C_6F_5)_3$ ?

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных фундаментальных результатов и выводов работы. Полученные результаты достоверны и оригинальны, выводы адекватно отражают полученные результаты. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых системами цитирования Web of Science и Scopus, тезисах 10 докладов на международных и всероссийских конференциях, доложены на профильных российских и

международных конференциях. Получен 1 патент РФ на изобретение. Диссертационная работа Бикмеевой Альмиры Халиловны на тему «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием  $\eta^5$ -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» по объему, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости является завершенным исследованием, содержащим решение важной научной задачи по разработке селективных каталитических систем на основе металлоценовых катализаторов подгруппы титана для димеризации терминальных алкенов, а также установлению структуры и роли гидридных комплексов циркония в механизме каталитических реакций ди- и олигомеризации терминальных алкенов, и отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции. Содержание работы соответствует п. 2, 3 и 5 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ ВАК РФ, а ее автор Бикмеева Альмира Халиловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 — Физическая химия), доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»

Суслов Дмитрий Сергеевич  
664003 г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1,  
suslov@chem.isu.ru, тел. 8(3952)521082

