

ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРО- И КАРБОАЛЮМИНИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ

Е.Ю. Панкратьев, Л.В. Сайфуллина, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, М.Р. Еникеев

1. Введение

Алюминийорганические соединения (АОС) относятся к классу доступных металлоорганических соединений. Благодаря своей высокой реакционной способности АОС позволяют решать принципиальные задачи органического синтеза, такие как создание новых углерод-углеродных связей или преобразование функциональных групп. Поэтому является перспективным использование АОС в качестве промежуточных соединений при получении широкого набора функциональных производных органических соединений [1].

К реакциям синтеза АОС заданной структуры можно отнести реакции гидро-, карбо- и циклоалюминирования непредельных соединений в присутствии каталитических количеств комплексов Ti и Zr. С целью увеличения выхода целевых продуктов экспериментально производят оптимизацию процессов, однако чтобы в полной мере управлять ходом реакции и понять природу влияния различных факторов (температуры, давления, растворителя, природы реагентов и др.) на её протекание необходимо знание детального механизма процесса, т.е. совокупности элементарных стадий, через которые исходные вещества превращаются в продукты реакции.

2. Кинетическое моделирование

Установление механизма реакции относится к классу обратных химических задач, а сами механизмы для большинства сложных реакций представляют собой “чёрные ящики”. Существуют теоретические (квантовохимическое и кинетическое моделирование) и экспериментальные (например, спектроскопия ядерного магнитного резонанса для идентификации интермедиатов – промежуточных частиц, и продуктов реакции) методы изучения механизмов реакций, однако все методы имеют свойственные им ограничения в применении (см. схему 1). И только совместное применение экспериментальных и теоретических методик, подробный анализ и согласование получаемых данных, позволяет понять механизм реакции.

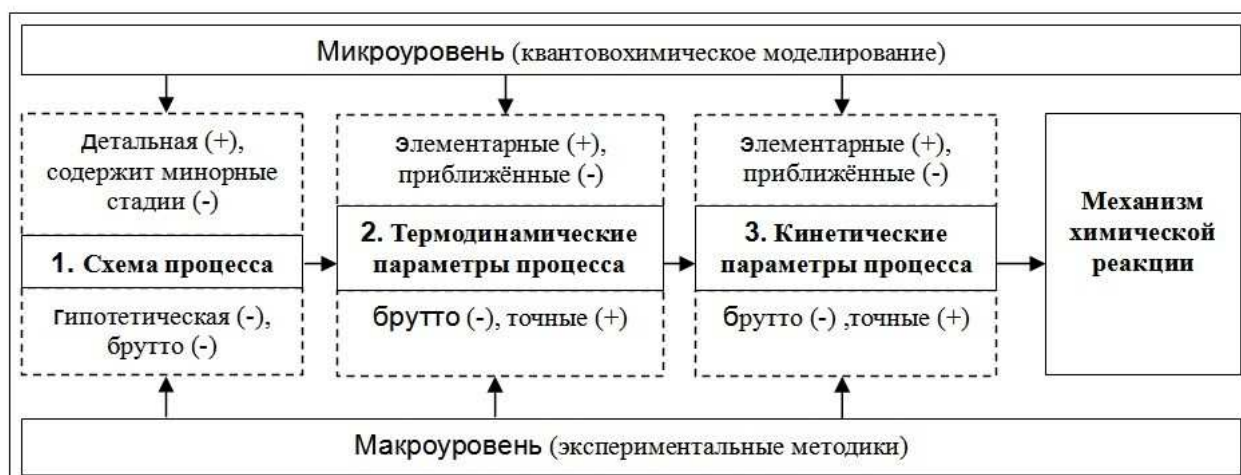


Схема 1. Алгоритм исследования механизмов реакций и ограничения различных подходов

Проиллюстрировать вышесказанное можно на примере исследования механизмов реакций гидро- (схема 2) и карбоалюминирования (схема 3) алкенов в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 . Т.к. разные реакции металлирования в зависимости от исходных реагентов и условий проведения процесса могут протекать в одной системе последовательно и параллельно, переходя одна в другую, были подобраны такие модельные системы, в которых протекает преимущественно один класс процессов.

Экспериментально были определены основные и побочные продукты реакций, установлены относительно долгоживущие интермедиаты (соединения **14Б**, **15А** и **17А** для гидроалюминирования [2] и **4**, **6-8** для карбоалюминирования алкенов [3]), получены кинетические кривые накопления продуктов реакции для различных температур, растворителей и концентраций исходных веществ. На основе экспериментальных данных предложено несколько гипотетических схем процесса гидроалюминирования, часть из которых была отброшена в результате решения обратной кинетической задачи методами формальной кинетики [4].

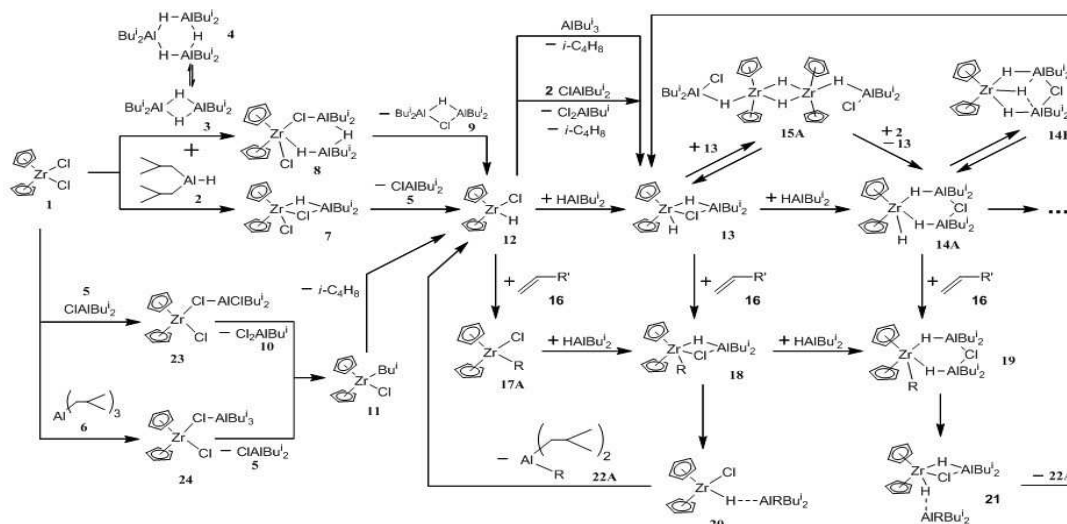


Схема 2. Механизм реакции гидроалюминирования пропена с помощью HAiBu_2^i , CIAiBu_2^i и AIBu_3^i , катализируемой Cp_2ZrCl_2 .

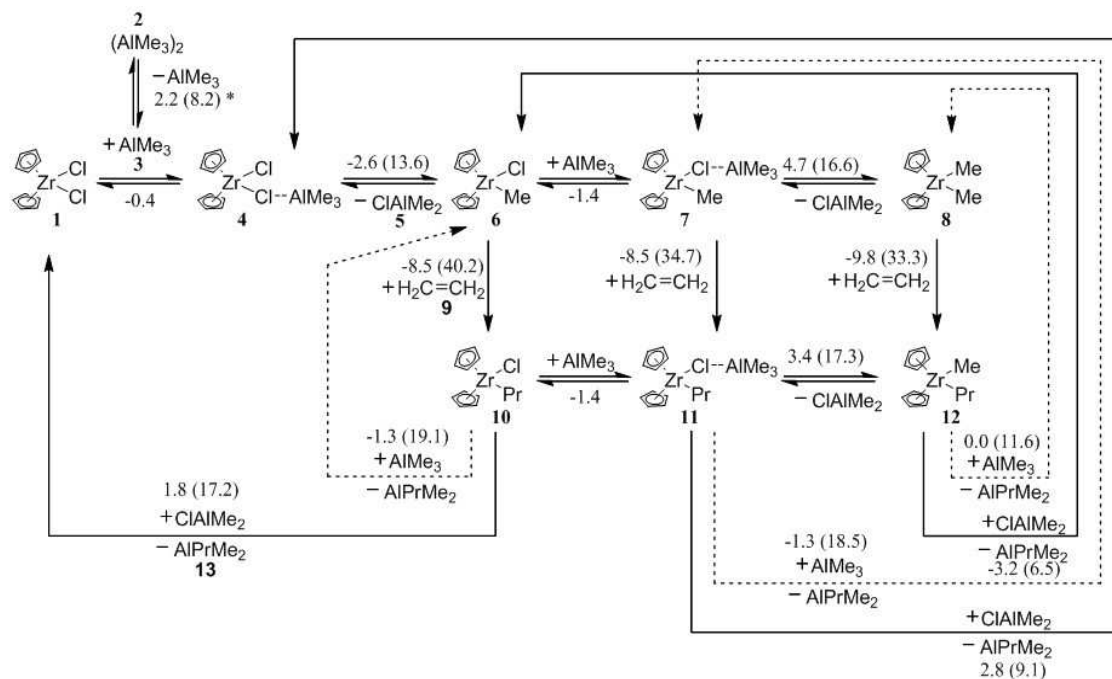


Схема 3. Механизм реакции карбоалюминирования этилена с помощью AlMe_3 , катализируемой Cp_2ZrCl_2 .

Согласно авторам [2], каталитически активным центром реакции гидроалюминирования является бициркониевое соединение **15A** (схема 2), которое гидроциркониирует алкены с образованием алкила циркония **17A**. Дальнейшее взаимодействие последнего с алкилаланом (**2**, **5** или **6**) приводит к переметаллированию алкильной группы и образованию ключевого продукта – **22A**.

Последующее квантовохимическое изучение реакции гидроалюминирования алкенов [5, 6] позволило детализировать механизм процесса. Показано, что ранее [2, 4] считавшийся каталитически активным центром комплекс **15A** является буферным соединением, а истинным активным центром является соединение **13**, находящееся в динамическом мономер-димерном равновесии с **15A**.

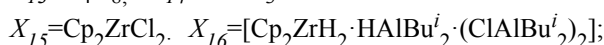
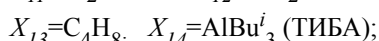
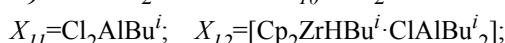
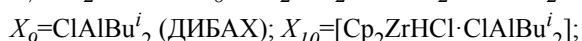
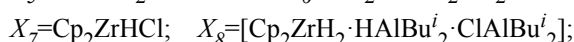
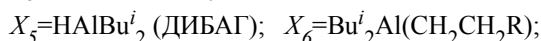
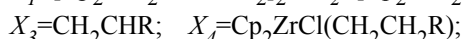
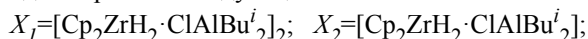
Произведено решение обратной кинетической задачи для детализированной схемы с учётом экспериментальных кинетических данных [7]. На начальном этапе изучения реакции удалось выделить частные реакции с АОС и олефинами в виде итоговых уравнений. Далее велись работы по детализации этого механизма до элементарных стадий. В табл. 1 представлен первый этап детализации частных реакций на основании

квантово-химических расчетов (вариант 1). Например, был сделан вывод, что димер (X_1) до вступления в реакцию с АОС разлагается до мономера (X_2), который уже реагирует с АОС. Дальнейшие исследования показали, что не только мономер реагирует с АОС, но и сам димер вступает в реакцию с АОС. Так была получена вторая (более подробная) детализация (табл. 1, вариант 2). На основании второй детализации был предложен обобщенный механизм гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2 в присутствии ДИБАХ, на основе элементарных стадий (табл. 1, вариант 3).

	ВАРИАНТ 1 ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ (I ДЕТАЛИЗАЦИЯ)	ВАРИАНТ 2 ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ (II ДЕТАЛИЗАЦИЯ)	ВАРИАНТ 3 ОБЩАЯ РЕАКЦИЯ
ДИБАГ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$	$X_9+X_{15} \rightleftharpoons 2X_{11}+X_{18}$ $X_9+X_{18} \rightarrow X_{10}+X_{13}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$ $2X_2 \rightleftharpoons X_1$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$ $X_3+X_8 \rightarrow X_4+2X_5$ $X_4+X_5 \rightarrow X_6+X_7$ $X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_7+X_9 \rightarrow X_{10}$ $X_6+X_{11} \rightleftharpoons X_9+X_{19}$ $X_5+X_{15} \rightleftharpoons X_{10}$ $X_5+X_{10} \rightleftharpoons X_2+X_9$
ТИБА	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_{14} \rightarrow X_5+X_{12}$ $X_{12} \rightarrow X_2+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_{14} \rightarrow X_8+X_{13}$ $X_1+X_{14} \rightarrow X_2+X_8+X_{13}$	
ДИБАХ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_{11}+X_{12}$ $X_{12} \rightarrow X_2+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$ $X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$	
ОЛЕФИНЫ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_2+X_3 \rightarrow X_6+X_7$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_4+X_5 \rightarrow X_6+X_7$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$ $X_3+X_8 \rightarrow X_4+2X_5$	

Таблица 1. Механизмы протекания каталитической реакции гидроалюминирования олефинов

Здесь приняты следующие обозначения:



3. Математическое моделирование

При математическом моделировании механизмов необходимо учитывать, что для одинаковых стадий в разных механизмах кинетические параметры должны быть одинаковыми (допускается отклонение 10%).

Для описания частных реакций использовалась модель без учета количества катализатора (на основании закона сохранения), так как все эксперименты для частных реакций проводились при одном начальном количестве катализатора. При изучении общей реакции гидроалюминирования олефинов был проведен ряд экспериментов с участием различных олефинов: гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1. Для каждого олефина ставились эксперименты при нескольких температурах и начальном количестве катализатора. Поэтому было предложено изменить математическое описание химической реакции, вынеся из константы скорости количество катализатора отдельным множителем. В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора [8]

$$F_i = \frac{C_k}{V_p} \sum_{j=1}^J v_{ij} \cdot w_j, \quad (1)$$

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; w_j – скорость j-ой стадии, 1/с; C_k – количество катализатора, моль; V_p – объем реакционной смеси, л; J – количество стадий.

Таким образом, используя математическое описание химических реакций по закону сохранения для частных реакций и модифицированную модель (1), для общей реакции гидроалюминирования олефинов была построена математическая модель реакции гидроалюминирования олефинов для всех механизмов.

Квантово-химические исследования [9] показали существование ограничений на константы скоростей стадий реакции, т.е. для первой детализации

$$k_{-1} > k_1, \quad (2)$$

для второй детализации

$$k_3 > k_{-1} > k_1, \quad k_9 \gg k_{12}. \quad (3)$$

При изучении механизмов сложных химических реакций методами макрокинетики возникают следующие сложности:

- существует несколько гипотетических механизмов протекания реакции, каждый из которых необходимо обработать и выбрать лучший;
- существует несколько наборов экспериментальных данных, полученных при разных условиях (обычно более 5); для учета погрешности эксперимента обрабатываются все и выбираются 2-3 лучших, то есть наиболее корректно описывающих экспериментальные данные;
- каждый из кинетических параметров определяется неоднозначно; из-за невозможности измерить концентрации всех веществ, участвующих в реакции (недостаточная информативность эксперимента) экспериментальные данные одинаково хорошо описываются целыми областями пространства кинетических параметров.

Для последовательного решения всех этих задач иногда необходимы существенные затраты времени (от нескольких месяцев до года), что привело авторов к идее последовательно-параллельного ведения расчета [10]. Предлагается сгруппировать задачи, по которым можно вести параллельный расчет, а расчет по этим группам вести последовательно (рис. 1).

Первая группа объединяет все механизмы, предложенные для рассматриваемой реакции, в том числе механизмы реакций, выделенных из общей реакции. Для каждого механизма рассматриваются все эксперименты реакции. И, наконец, по каждому эксперименту производится декомпозиция пространства кинетических параметров на основе принципа геометрического параллелизма.

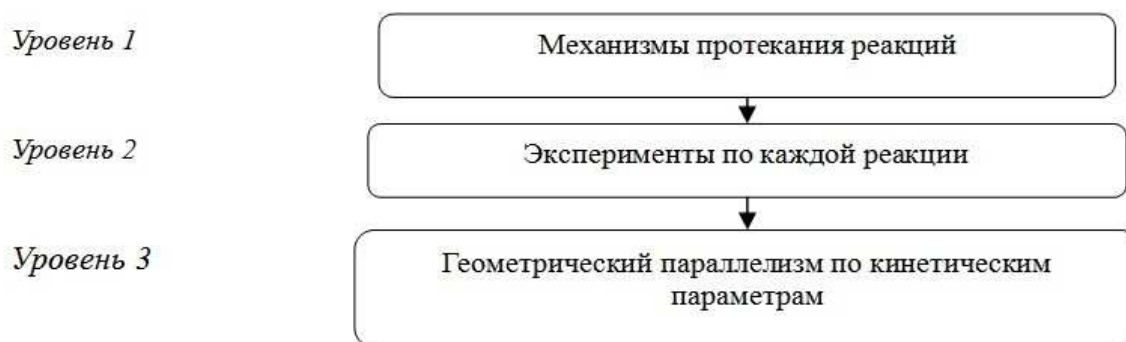


Рис. 1. Модель распараллеливания вычислительного процесса

Уровень 1. Рассматриваемая задача состоит из групп механизмов, имеющих одинаковые стадии (табл. 1). Поэтому при решении задачи необходимо учитывать, что кинетические параметры для этих стадий должны совпадать. Для отдельных реакций кинетические параметры можно находить параллельно, последовательно определяя сначала общие параметры, удовлетворяющие всем механизмам, в которых они представлены, а затем независимые.

Уровень 2. Для каждого механизма можно параллельно обрабатывать все предложенные эксперименты. Определив константы скоростей при разных температурах, из уравнения Аррениуса методом наименьших квадратов можно получить значения энергий активации для каждой стадии, на основе которых определяются константы скоростей для любой температуры.

Уровень 3. Реализуется принцип геометрического параллелизма, который предполагает декомпозицию расчетной области изменения кинетических констант на подобласти соответственно числу процессоров. Так, для двух кинетических констант строится двумерная плоскость (соответственно, для n констант – n -мерная). Область делится на заданное число подобластей, которые распределяются между процессорами. Каждый

процессор решает обратную задачу (минимизирует невязку в своей области методом параболического спуска) только в своих подобластях. После нахождения в каждой подобласти значений констант, минимизирующих функционал невязки, исключаются те из них, в который этот функционал имеет наибольшие значения. Из новой области формируются подобласти меньшего размера и процедура повторяется до тех пор, пока не определяются константы, наилучшим образом описывающие эксперимент.

Для общей реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии ДИБАХ построены кинетические модели без учета количества катализатора и с учетом количества катализатора. Сделан вывод о том, что модель (1), учитывающая количество катализатора, лучше описывает реакцию, и практически все кинетические параметры стадий, определенные по этой модели, совпадают с соответствующими кинетическими параметрами частных реакций (исключение составляет $k_9(E_9)$). В табл. 2 представлены кинетические параметры стадий общей реакции, полученные с использованием модели (1). Представлены приведенные константы относительно начальной мольной плотности реакционной смеси. Отклонение расчетных результатов от экспериментальных данных не превышает 10%.

T:С	20							30	40	E (октен)
	Олефин	Генген		Оккен			Нонен	Децен	Оккен	
X _{кт}	0,18	0,18	0,3	0,5	1	0,18	0,18	0,18	0,18	
k ₁	5	5	8	13	27	5	5	6	8	4,5
k ₁	97	97	162	270	540	97	97	144	210	7
k ₂	10,7	10,4	18	30	60	11	11	15	20	5,8
k ₃	467	454	778	1297	2595	467	467	692	1003	7
k ₆	2,9	2,8	5	8	16	3	3	6	11	12
k ₇	4	4	6	10	20	4	4	6	9	8
k ₇	757	757	1258	2082	4074	757	757	1422	2564	11
k ₈	412	412	687	1146	2293	412	412	754	1325	10,6
k ₉	313	314	539	899	1842	1048	2072	932	1865	0,8
k ₁₀	734	1072	1840	3066	6131	871	2626	1644	2387	7
k ₁₁	0,86	0,98	2	3,5	7	0,98	0,98	1,4	4,7	6,6
k ₁₂	0,006	0,01	0,02	0,03	0,06	0,004	0,006	0,05	0,2	26
k ₁₃	0,001	0,001	0,003	0,005	0,008	0,001	0,001	0,005	0,04	31
k ₁₃	0,3E-06	0,3E-06	0,3E-06	0,5E-06	0,1E-05	0,3E-06	0,3E-06	0,5E-06	0,3E-06	1
k ₁₄	0,3	0,3	0,5	0,9	1,8	0,3	0,3	0,7	1,3	13
k ₁₅	0,426	0,414	0,77	1,284	2,57	0,426	0,426	1,8	8	27
k ₁₆	383	106	182	303	607	499	1699	376	800	18
k ₁₆	0,3E-06	0,3E-06	0,3E-06	0,5E-06	0,1E-05	0,27E-06	0,26E-06	0,1E-05	0,2E-05	19
k ₁₇	0,2E-05	0,2E-05	0,4E-05	0,6E-05	0,1E-04	0,24E-05	0,24E-05	0,5E-05	0,1E-04	14
k ₁₇	0,04	0,04	0,07	0,1	0,2	0,04	0,04	0,02	0,03	10

Таблица 2. Кинетические параметры стадий реакции с учетом количества катализатора

4. Проблемы квантовой химии

Хорошее согласование квантовохимических и экспериментальных (полученных в результате использования квантовохимической схемы и экспериментальных кинетических данных) энергий активации элементарных стадий свидетельствует в пользу того, что избранная стратегия исследования механизмов химических реакций является правильной.

Таким образом, установление механизма сложной химической реакции концептуально является разрешимой задачей, однако на практике сопряжено с рядом трудностей. Первой проблемой теоретического исследования механизма реакции является правильный выбор используемого квантовохимического приближения.

Следует отметить, что не каждый квантовохимический метод позволяет с необходимой надёжностью воспроизвести свойства металлокомплексных систем в силу невозможности получения точного решения уравнения Шредингера, лежащего в основе квантовой механики и квантовой химии. Стремление достичь максимальной точности в описании свойств химических систем, например, путём полного учёта коррелированного движения электронов в приближениях, основанных на методе Хартри-Фока, или использование базисных наборов большого размера не позволяет получать решение квантовохимической задачи за разумное время. Поэтому рациональным является компромисс между точностью описания изучаемых свойств молекулярной системы и вычислительными затратами используемого метода.

Метод Хартри-Фока (HF), являющийся основой *ab initio* методов, не подходит для получения энергетических характеристик металлокомплексных систем, т.к. не учитывает взаимное коррелированное движение электронов. Наиболее простым *ab initio* методом учёта корреляции электронов является многочастичная теория возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2). Промежуточное положение между *ab initio* и полуэмпирическими методами занимает теория функционала плотности (DFT), по своей природе учитывающая электронную корреляцию.

Так, расчёты методами группы функционала плотности дают геометрические параметры и колебательные частоты для стабильных молекул обычно на уровне метода MP2, а зачастую ещё лучше. Однако метод функционала плотности занижает энергии слабых связей (например, мостиковые связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия), что вносит ошибку в определении термодинамических и активационных (кинетических) параметров реакций. Также, метод не является размерно-согласованным, т.е. ошибка метода при увеличении размера молекулы или расстояния между удалённо взаимодействующими частицами растёт непропорционально. В случае же размерно-согласованных методов при расчёте энергетических параметров реакции ошибки вычисления полной энергии участников реакции часто компенсируют друг друга.

В случае исследования реакций металлизации квантовохимический расчёт исходного соединения Cp_2ZrCl_2 возможен на персональном компьютере (табл. 3), однако расчёт более объёмных молекулы не всегда возможен (см. табл. 4).

Программа	Уровень Теории	Квантовохимическое приближение	Время, сек	ОЗУ, МнБ	Диск, МнБ
PRIMO DA 06	DFT	PBE/3 ζ	61.9	13.3	107.3
	DFT	PBE/ Λ 1	86.3	13.0	96.1
	DFT	PBE/ Λ 2	247.6	24.8	128.3
	MP2	RI-MP2/ Λ 1	449.5	281.6	1 113.9
	MP2	RI-MP2/ Λ 2	7 188.0	976.7	6 409.5
ORCA 2.6.35	DFT	RI-PBE/Ahlrichs VDZ	53.0	–	–
	DFT	RI-PBE/Ahlrichs VDZ(d,p)	79.0	–	–
	DFT	RI-PBE/Ahlrichs VTZ	72.0	–	–
	DFT	RI-PBE/Ahlrichs TZV(d,p)	117.0	–	–
Gaussian 03 Rev. D02	DFT	PBE/LANL2DZ	60.2	–	–
	DFT	PBE/cc-PVDZ + ECP28MHF (Zr)	350.4	–	–
	DFT	PBE/cc-PVDZ + ECP28MWB (Zr)	500.9	–	–
	DFT	PBE/cc-PVDZ + ECP28MDF (Zr)	581.1	–	–
	DFT	PBE/cc-PVTZ + ECP28MDF (Zr)	3 368.1	–	–

Таблица 3. Вычислительные затраты квантовохимических методов для Cp_2ZrCl_2 при использовании персонального компьютера с процессором Intel Quad Q6600 (программы задействуют все 4 ядра).

Квантовохимическое приближение	DFT	HF	MP2	MP4
Вычислительные затраты	N^3	N^4	N^5	N^6

Таблица 4. Зависимость вычислительных затрат классических реализаций квантовохимических приближений от размера базиса электронной структуры.*

* N – размер базиса электронной структуры, зависящий от количества электронов в молекуле.

Ко второй трудности в теоретическом исследовании механизмов относится то, что необходимо анализировать большое количество элементарных стадий, в которых участвует большое количество соединений, что требует использования значительных вычислительных мощностей.

Третьей проблемой является большое количество прямых кинетических задач, которые необходимо решить для получения решения обратной кинетической задачи, что также требует значительных вычислительных ресурсов.

5. Заключение

В ходе исследования выявлен внутренний параллелизм задачи построения механизма реакции каталитического гидроалюминирования олефинов, на основе которого предложен трехуровневый метод распараллеливания вычислительного процесса. Разработана информационно-аналитическая система обратных задач, включающая базы данных детализированных и обобщенных стадий. Построена кинетическая модель частных реакций гидроалюминирования олефинов, по которой для первого и второго этапа детализации частных реакций определены константы скоростей и энергии активации. На основе второй детализации частных реакций определены кинетические константы общего механизма гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ, в том числе для экспериментов с индукционным периодом. Определен характер индукционного периода для общей реакции гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ. Установлено и количественно оценено увеличение индукционного периода с уменьшением концентрации катализатора. Определены максимальные значения скорости расходования наблюдаемого вещества в зависимости от количества катализатора.

В развитие работы планируется провести дополнительные экспериментальные исследования с целью более глубокого понимания зависимости скорости расходования наблюдаемых веществ от индукционного

периода в реакции гидроалюминирования олефинов. Разработанную методологию параллельных вычислений планируется реализовать для остальных реакций металлокомплексного катализа, исследуемых в ИНК РАН, в первую очередь для карбо- и циклоалюминирования олефинов, и на основе вычислительного эксперимента построить кинетические модели указанных реакций и включить их в разрабатываемую авторами информационно-аналитическую систему обратных задач химической кинетики.

Авторы выражают благодарность администрации Уфимского государственного авиационного технического университета и лично Газизову Р. К., а также ООО «Ниагара Компьютерс» и лично Соколову А. за предоставленный доступ к суперкомпьютерам, что позволило значительно продвинуться в понимании механизмов реакций каталитического алюминирования непредельных соединений алкилаланами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов “Металлокомплексный катализ в синтезе алюминийорганических соединений” // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 134-149.
2. Л.В. Парфёнова, С.В. Печаткина, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев “Исследование механизма гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2 ” // Изв. РАН, сер. хим. – 2005. – Т. 2. – С. 311-322.
3. L.V. Parfenova, V.Z. Gabdrakhmanov, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev “On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr π -complexes” // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694. – P. 3725-3731.
4. L.V. Parfenova, A.V. Balaev, I.M. Gubaidullin, L.R. Abzalilova, S.V. Pechatkina, L.M. Khalilov, S.I. Spivak, U.M. Dzhemilev “Kinetic model of olefin hydroalumination by $HAIBu^i_2$ and $AlBu^i_3$ in the presence of Cp_2ZrCl_2 catalyst” // Int. J. Chem. Kinet. – 2007. – V. 39. – P. 333-339.
5. E.Yu. Pankratyev, T.V. Tyumkina, L.V. Parfenova, L.M. Khalilov, S.L. Khursan, U.M. Dzhemilev “DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by $XAlBu^i_2$ in the Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in Reaction of $HAIBu^i_2$ with Cp_2ZrCl_2 ” // Organometallics. – 2009. – V. 28. – P. 968-977.
6. E.Yu. Pankratyev, T.V. Tyumkina, L.V. Parfenova, L.M. Khalilov, S.L. Khursan, U.M. Dzhemilev “DFT and Ab Initio Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by $XAlBu^i_2$, in the Presence Cp_2ZrCl_2 Catalyst. II. Reaction Intermediates with Olefin” // Organometallics. – 2011 (*in press*).
7. К.Ф. Коледина “Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов”. – Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Институт нефтехимии и катализа РАН, 2011.
8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ // Москва: ИКЦ «Академкнига». – 2004. – 679 с.
9. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Халилов Л. М., Парфёнова Л. В., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. DFT моделирование образования Al, Zr -комплекса как ключевого интермедиата в реакции каталитического гидроалюминирования олефинов // Сборник тезисов V всероссийской конференции «Молекулярное моделирование», Москва, 18–22 апреля 2007. – С. 84.
10. И.М. Губайдуллин, Ю.Б. Линд. Информационно-аналитическая система решения обратных задач химической кинетики на основе современных высокопроизводительных вычислений // Вестник Омского университета. – № 4(58), 2010. – С. 137-146.