

ОТЗЫВ

научного руководителя о диссертанте Бикмеевой Альмире Халиловне
«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

Диссертация «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» выполнялась Бикмеевой А.Х. в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), в лаборатории структурной химии.

В период подготовки диссертации Бикмеева А.Х. являлась аспирантом Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) по очной форме обучения в аспирантуре в период с 01.10.2018 г. по 30.09.2022 г. Диссертационная работа была выполнена Бикмеевой А.Х. в срок и рекомендована научным семинаром ИНК УФИЦ РАН к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук. С сентября 2022 года по настоящее время Бикмеева А.Х. работает младшим научным сотрудником лаборатории органического синтеза ИНК УФИЦ РАН.

Диссертационная работа Бикмеевой А.Х. посвящена разработке новых каталитических систем на основе η^5 - комплексов переходных металлов IV подгруппы для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, установление структуры гидридных интермедиатов и их роли в изучаемых реакциях. Бикмеевой А.Х. были найдены условия хемоселективного получения димеров и олигомеров терминальных алкенов под действием каталитических систем Cr_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 (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). Установлено, что введение активаторов ММАО-12 или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в системы Cr_2ZrY_2 - XAlR_2 ($\text{Y}=\text{H}, \text{Cl}$; $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$; $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X}=\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) приводит к образованию винилиденовых димеров алкенов с выходом до 98%. В присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ наблюдается преимущественное образование олигомеров алкенов. Бикмеевой А.Х. проведено исследование влияния природы атома переходного металла и лигандного окружения на активность и хемоселективность каталитических систем. В результате изучения реакционной способности данных систем в зависимости от условий реакций Бикмеевой А.Х. были разработаны каталитические системы на основе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cr_2ZrCl_2 , изобутилаланов, ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе, позволяющие одnoreакторно получать неклассические тетрамеры алкенов, продукты димеризации димеров с выходом до 76%. Впервые Бикмеевой А.Х. в реакции цирконоцен дихлоридов и цирконоцен дигидрида с алюминийорганическими соединениями с помощью ЯМР спектроскопии установлено образование бициркониевого гидридного комплекса с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом, реакция которого с алюминий- или борсодержащими активаторами дает устойчивые ассоциаты – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации алкенов. С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии и спектроскопии кросс-корреляции фотонов Бикмеевой А.Х. проведена оценка размеров частиц, образующихся в системах Cr_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2 -активатор, $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlBu^i_2 -активатор. С целью модификации винилиденовых димеров алкенов в работе Бикмеевой А.Х. были разработаны методы синтеза первичных и третичных алкантиолов с разветвленным углеводородным заместителем.

В ходе обучения в аспирантуре Бикмеева А.Х. принимала активное участие в постановке задачи исследования и обсуждении полученных результатов, самостоятельно осуществляла эксперименты и участвовала в идентификации синтезированных соединений с помощью методов ЯМР-спектроскопии, спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии.

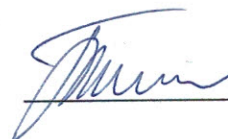
За время работы над диссертацией Бикмеева А.Х. проявила себя как дисциплинированный, добросовестный, исполнительный работник и целеустремленный человек, обладающий хорошими знаниями в области органического и металлоорганического синтеза. Она успешно освоила методы металлоорганического синтеза и катализа, требующие особой аккуратности и тщательности в выполнении, а также овладела современными физико-химическими методами идентификации структуры соединений. Бикмеева А.Х. хорошо владеет литературным материалом, способна обобщать и делать выводы с учетом литературных данных и собственных результатов.

Результаты исследований Бикмеевой А.Х. отражены в 16 научных публикациях, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также тезисы 10 докладов международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликован патент на изобретение (№ RU 2770834). Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ (№ гос. регистрации АААА-А19-119022290004-8, FMRS-2022-0081) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01159А), Российского научного фонда № 19-73-10122, № 22-23-00818, № 23-73-00024.

Работа Бикмеевой А.Х. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Научный руководитель:

Доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, заведующая лабораторией органического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

 /Парфенова Л.В./

450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

Тел.: +7-347-284-3527

E-mail: luda_parfenova@mail.ru

26.06.2023 г

Подпись д.х.н., доцента Парфеновой Людмилы Вячеславовны заверяю:

Учёный секретарь ИНК УФИЦ РАН,
к.х.н.



 /Кинзябаева З.С./