

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «01» февраля 2024 года по ознакомлению с диссертационной работой
Бикмеевой Альмиры Халиловны, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.14. Кинетика и катализ

Председатель комиссии – д-р хим. наук, проф. Кутепов Борис Иванович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

д-р хим. наук, доц. Рамазанов Ильфир Рифович

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника лаборатории органического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Бикмеевой Альмиры Халиловны на тему «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Димеры и олигомеры алкенов представляют собой большой класс соединений, востребованных в качестве сомономеров при полимеризации этилена, сырья для производства адгезивов, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов, синтетических добавок для топлива и т.д.

Среди разрабатываемых методов большим потенциалом к развитию и внедрению в практику является катализ комплексами переходных металлов IV подгруппы процессов димеризации и олигомеризации алкенов, позволяющий обеспечивать высокие скорости реакций и эффективно регулировать их хемо-, регио- и стереоселективность. Поэтому разработка новых каталитических систем на основе комплексов металлов для синтеза димеров и олигомеров алкенов, выяснение структурных и динамических особенностей интермедиатов, а также их реакционной способности, установление зависимости активности и хемоселективности каталитических систем от природы переходного металла, лигандного окружения, структуры активатора и субстрата является актуальной задачей современной химии.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Бикмеевой А. Х. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, интерпретации полученных результатов; подготовке материалов к публикации в научных журналах; представлении результатов работы на конференциях; написании диссертации.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью с известными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа для установления структуры полученных соединений, в том числе одномерной (^1H , ^{13}C и ^{19}F), двумерной гомо- (COSY HH, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии.

4. Научная новизна и практическая значимость

Разработаны каталитические системы на основе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ (R = Me, Et, Buⁱ)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), позволяющие получать димеры алкенов с выходом до 98%.

Впервые показано, что в системах Cp_2ZrY_2 (Y = H, Cl)- XAlR_2 (X = H, Cl; R = Me, Et, Buⁱ; X = R = Me, Et, Buⁱ)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) образуются биметаллические Zr,Zr- гидридные комплексы с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации.

Разработан однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% в каталитической системе на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов (ClAlBu^i_2 и HAlBu^i_2), ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе.

С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY) и спектроскопии кросс-корреляции фотонов показана возможность образования в каталитических системах Cp_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2 -активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlBu^i_2 -активатор структур как молекулярного, так и надмолекулярного уровня.

Разработан метод синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1, перспективных для дальнейшего использования в химии материалов.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 6 статьях, из них 5 статей в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы (не более 5):

1. Parfenova, L.V. Bimetallic Zr,Zr-Hydride Complexes in Zirconocene Catalyzed Alkene Dimerization / L.V. Parfenova, P.V. Kovyazin, A.Kh. Bikmeeva // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – P. 2216.

2. Parfenova, L.V. Catalytic Systems Based on Cp_2ZrX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$), Organoaluminum Compounds and Perfluorophenylboranes: Role of Zr,Zr- and Zr,Al-Hydride Intermediates in Alkene Dimerization and Oligomerization / L.V. Parfenova, P.V. Kovyazin, A.Kh. Bikmeeva, E.R. Palatov // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 39.

3. Kovyazin, P.V. Ti Group Metallocene-Catalyzed Synthesis of 1-Hexene Dimers and Tetramers / P.V. Kovyazin, A.Kh. Bikmeeva, D.N. Islamov, V.M. Yanybin, T.V. Tyumkina, L.V. Parfenova // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 9. – P. 2775.

4. Kovyazin, P.V. Modification of 1-hexene vinylidene dimer into primary and tertiary alkanethiols / P.V. Kovyazin, A.Kh. Bikmeeva, E.R. Palatov, L.V. Parfenova // *Molbank*. – 2022. – M1379.

5. Parfenova, L.V. Catalytic Properties of Zirconocene-Based Systems in 1-Hexene Oligomerization and Structure of Metal Hydride Reaction Centers / L.V. Parfenova, P.V.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а именно пунктам:

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;

3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности;

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.

7. Ценность научных работ соискателя

Полученные в диссертационной работе новые результаты соответствуют фундаментальным направлениям развития современного катализа и металлорганического синтеза. Разработаны каталитические системы на основе η^5 -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Разработан одnoreакторный метод получения тетрамеров гексена-1 в каталитической системе Cr_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlBu_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$)-активатор (ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) в среде хлороформа. Предложены методы модификации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы, содержащие разветвленный углеводородный заместитель.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по

системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 90,95%, что включает самоцитирование (0,8%) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Бикмеевой Альмиры Халиловны на тему «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Бикмеевой Альмиры Халиловны на тему «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:


Белкову Наталию Викторовну – доктора химических наук, профессора РАН, заместителя директора по научной работе, руководителя отдела металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН); 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1; тел.: +7 (499) 135-92-02; сайт: <https://ineos.ac.ru/>; e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru; директор ИНЭОС РАН: чл.-корр. РАН, д-р хим. наук Трифонов Александр Анатольевич.

Суслова Дмитрия Сергеевича – доктора химических наук, доцента, профессора кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный

университет» (ИГУ); 664003, Сибирский федеральный округ, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1; тел.: +7 (3952) 521-900; сайт: <https://isu.ru/>; e-mail: suslov@chem.isu.ru; ректор ИГУ: д-р хим. наук, проф. Шмидт Александр Федорович.

Рекомендовать ведущую организацию:

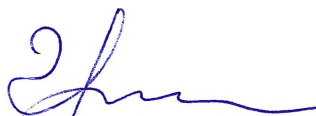
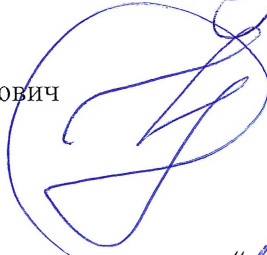
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова); 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1; тел.: +7 (495) 939-10-00; сайт: <https://www.msu.ru/>; e-mail: bel@org.chem.msu.ru; ректор МГУ имени М.В. Ломоносова: академик РАН, д-р физ.-мат. наук, проф. Садовничий Виктор Антонович.

Председатель комиссии – д-р хим. наук, проф. Кутепов Борис Иванович 

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

д-р хим. наук, доц. Рамазанов Ильфир Рифович

«01» февраля 2024 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы по диссертации Бикмеевой Альмиры Халиловны, выполненной на тему: «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 наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии – д-ра хим. наук, проф. Кутепова Бориса Ивановича,

членов комиссии – д-ра хим. наук, доц. Григорьевой Нелли Геннадьевны, д-ра хим. наук, доц. Рамазанова Ильфира Рифовича

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 7,86 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 7,86 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Бикмеевой Альмиры Халиловны, выполненная на тему: «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «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 наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 05 – ссылки на публикации автора диссертации.
2. Источники № 01-04, 07-11, 13, 14, 16, 17, 19, 21-24, 28, 33, 34, 39, 40, 43, 45, 49, 56 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии – д-р хим. наук, проф. Кутепов Борис Иванович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

д-р хим. наук, доц. Рамазанов Ильфир Рифович

Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.



Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.

Шарипов Г.Л.

«01» февраля 2024 г.