

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук
Мартыненко В.Б.

«04» июля 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

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

В период подготовки диссертации с 01.10.2018 по 30.09.2022 соискатель Бикмеева Альмира Халиловна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН). С сентября 2022 года по настоящее время Альмира Халиловна работает в должности 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 (ИНК УФИЦ РАН).

В 2012 году Бикмеева Альмира Халиловна окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет» с присвоением квалификации «Химик» по специальности «Химия». С сентября 2012 года по октябрь 2018 года работала учителем химии в МБОУ «Школа №127» города Уфы Республики Башкортостан. В октябре 2018 года поступила в аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Кинетика и катализ, которую окончила в 2022 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка № 52-23 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («отлично», 17 июня 2019 г.), иностранный язык (английский язык) («отлично», 25 июня 2019 г.) выдана 03 июля 2023 года Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы».

Справка № 2489 о сдаче кандидатского экзамена по специальности «Кинетика и катализ» («хорошо», 24 мая 2022 г.) выдана 25 мая 2022 года Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель – Парфенова Людмила Вячеславовна, 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.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Бикмеевой Альмиры Халиловны является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные научные результаты, полученные соискателем

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

- Найдены условия хемоселективного получения димеров и олигомеров терминальных алкенов под действием каталитических систем Cp_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 $\text{Cp}_2\text{ZrY}_2\text{-XAlR}_2$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) 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.
- Исследовано влияние природы атома переходного металла и лигандного окружения на активность и хемоселективность каталитических систем. Показано, что замена атома Zr на Ti или Hf в составе металлоценов при проведении реакции в присутствии ММАО-12 приводит к снижению степени конверсии алкена и увеличению доли олигомеров в продуктах реакции. Направление димеризации реализуется при участии комплексов Zr со стерически ненагруженными лигандами ($\text{L} = \text{Cp}$, *ansa*- Me_2CCp_2 ,

анса-(Me₂C)₂Cr₂, *анса*-Me₂SiCr₂), тогда как направление олигомеризации определяется действием комплексов с объемными циклопентаденильными (L= C₅Me₅, *рац*-H₄C₂[THInd]₂) или электроноакцепторными инденильными (L= Ind, Me₂CInd₂, H₄C₂[Ind]₂, VPh[Ind]₂) лигандами.

- Разработаны каталитические системы на основе [Cr₂ZrH₂]₂ или Cr₂ZrCl₂, изобутилаланов, ММАО-12 или (Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] в хлороформе, позволяющие однореакторно получать неклассические тетрамеры алкенов, продукты димеризации димеров с выходом до 79%.
- Впервые с помощью ЯМР спектроскопии в реакции цирконоцен дихлоридов и цирконоцен дигрида с алюминийорганическими соединениями установлено образование бициркониевого гидридного комплекса с [(L₂Zr)₂H₃]-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 проведена оценка размеров частиц, образующихся в системах Cr₂ZrCl₂-HAlBuⁱ₂-активатор, [Cr₂ZrH₂]₂-активатор и [Cr₂ZrH₂]₂-ClAlBuⁱ₂-активатор, в результате чего показана способность данных систем образовывать молекулярные и надмолекулярные структуры (DOSY – 3,2-19,5 Å^o, PCCS – 12-907 нм). Найденные существенные различия при оценке размеров частиц методом PCCS свидетельствуют о нестабильности образующихся надмолекулярных структур, причиной которой могут являться обменные и сольватационные процессы.
- Разработаны методы модификации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы с разветвленным углеводородным заместителем. Первичные тиолы и тиоэфиры получены со средними

выходами (41-63%) в несколько стадий, включающие термическое гидроалюминирование димера, окисление алюминийорганического соединения и тиолирование продукта окисления тиомочевинной, а также реакцией продукта гидроалюминирования с диметилдисульфидом. Прямая функционализация димеров с помощью P_2S_5 в присутствии каталитических количеств (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксида (ТЭМПО) приводит к селективному образованию третичного тиола с выходом до 77%.

Личный вклад Бикмеевой А.Х. состоит в выполнении всего объема экспериментальных исследований, обработке и обсуждении экспериментальных результатов, подготовке данных для научных публикаций, апробации результатов и написании работы.

Достоверность полученных результатов

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 и чистоты полученных соединений, в том числе одномерной (1H , ^{13}C и ^{19}F), двумерной гомо- (COSY НН, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии.

Научная новизна полученных результатов

В работе **впервые** получены следующие результаты:

Разработаны каталитические системы на основе Cr_2ZrCl_2 - $HAIBu^i_2$ -активатор и $[Cr_2ZrH_2]_2$ - $ClAlR_2$ ($R = Me, Et, Bu^i$)-активатор (ММАО-12,

$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, позволяющие получать димеры алкенов с выходом до 98%.

Впервые показано, что в системах Cp_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 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) образуются биметаллические Zr_2Zr - гидридные комплексы с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации.

Разработан однореакторный метод получения тетрамеров α -олефинов – продуктов димеризации димеров с выходом до 79% в каталитической системе на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов (HAlBu^i_2 и AlBu^i_3), 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.

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

Практическая значимость результатов

Разработаны каталитические системы на основе η^5 -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Разработан однореакторный метод получения неклассических тетрамеров α -олефинов в каталитической системе Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$)-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.

**Полнота изложения материалов диссертации
в опубликованных работах**

По материалам работы опубликовано 6 статей в журналах, из них 5 статей входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, тезисы 10 докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Основные публикации по теме диссертации:

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 (X= Cl, 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. Ковязин, П.В. Димеризация алкенов в присутствии каталитической системы $(MeCp)_2ZrCl_2-HAlBu^i_2-[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ / П.В. Ковязин, **А.Х. Бикмеева**, О.В. Мухамадеева, В.М. Яныбин, Л.В. Парфенова // *Вестник Башкирского университета*. – 2022. – Т. 27. – С. 886-890.
6. 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. Kovyazin, **A.Kh. Bikmeeva**, E.R. Palatov, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, L.M. Khalilov // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – P. 2420.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Тема и содержание диссертационной работы Бикмеевой А.Х. соответствуют паспорту научной специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ: п.1 «...установление механизма действия катализаторов», п.3 «...поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций», п.5 «...строение и физико-химические свойства катализаторов».

Диссертация «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» Бикмеевой Альмиры Халиловны рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 32 человека. Результаты голосования: «за» – 32 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 8 от 29.06.2023 года.

Председатель объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.


Сабилов Д.Ш.

Секретарь объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, к.ф.-м.н.


Тухбатуллин А.А.