

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 апреля 2024 г. № 126

О присуждении Бикмеевой Альмире Халиловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» в виде рукописи по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 07 февраля 2024 г. (протокол заседания № 115) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Бикмеева Альмира Халиловна, 26 марта 1990 года рождения, в 2012 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присуждением квалификации «Химик» по специальности «Химия». В период подготовки диссертации соискатель Бикмеева Альмира Халиловна обучалась в очной аспирантуре (01.10.2018 – 30.09.2022) Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С 6 сентября 2012 года по 8 октября 2018 года Бикмеева Альмира Халиловна работала в должности учителя химии в Муниципальном бюджетном общеобразовательном учреждении «Школа № 127» городского округа города Уфа Республики Башкортостан. С 8 сентября 2022 года по настоящее время соискатель 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.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного

бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Парфенова Людмила Вячеславовна, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией органического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Белкова Наталия Викторовна – доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Сулов Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Бикмеевой Альмиры Халиловны «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» представляет собой законченную научную работу, в котором на основании выполненных автором исследований решена актуальная задача, имеющая важное научное и практическое значение для решения ряда фундаментально-прикладных проблем кинетики и катализа, а именно разработка 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. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Бикмеева Альмира Халиловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова) (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанном Белоглазкиной Еленой Кимовной, доктором химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессором, заместителем заведующего кафедрой органической химии Химического факультета МГУ, утвержденном проректором МГУ им. М.В. Ломоносова, доктором физико-

математических наук, профессором Федяниным Андреем Анатольевичем, указала, что диссертационная работа Бикмеевой Альмиры Халиловны «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и представляет собой актуальную, логически завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по разработке новых каталитических систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов IV подгруппы для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, установлению структуры гидридных интермедиатов и их роли в изучаемых реакциях, что является важным для развития современной химии кинетики и катализа. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Бикмеевой Альмиры Халиловны «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Бикмеева Альмира Халиловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **16** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **5** статей в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, **1** – в издании, входящем в РИНЦ, **10** тезисов докладов на международных и российских конференциях, получен **1** патент РФ. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы 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 Cp₂ZrX₂ (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 $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-[Ph}_3\text{C][B(C}_6\text{F}_5)_4]$ / 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.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов от:

д-ра хим. наук, профессора кафедры «Физической и органической химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Борисова Ивана Михайловича; д-ра хим. наук, старшего научного сотрудника лаборатории асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Ларионова Владимира Анатольевича; канд. хим. наук, старшего научного сотрудника лаборатории радикальных жидкофазных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук Гадомского Святослава Ярославовича; д-ра хим. наук, старшего эксперта Бюро старших экспертов «РН-БашНИПИнефть» Волошина Александра Иосифовича; д-ра хим. наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией металлокомплексной активации малых молекул Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Бурлакова Владимира Васильевича; академика РАН, д-ра хим. наук, заведующего лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Ананикова Валентина Павловича и профессора РАН, д-ра хим. наук, руководителя группы «Лаборатория металлоорганического синтеза и катализа (№ 25)» Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Дьяконова Владимира Анатольевича; д-ра хим. наук, главного научного сотрудника Отдела технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Мацько Михаила Александровича.

В положительных отзывах на автореферат имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Почему в системе [Zr]:[Al]:[ММАО-12]:[гексен-1] на кинетической кривой накопления продуктов реакции наблюдается индукционный период, зависящий от природы алюминийорганического соединения и температуры (с. 10)?

2. Почему хлорсодержащие растворители ускоряют образование димеров при однореакторном способе получения неклассических тетрамеров гексена-1 (с. 14)?

3. В автореферате не представлены элементарные стадии с участием активаторов в исследованных системах.

4. В качестве пожелания хотелось бы предложить расширить исследования в области установления механизмов реакций димеризации и олигомеризации алкенов под действием изучаемых каталитических систем, в том числе с привлечением квантово-химических расчетов.

5. Необходимо также показать, каким образом найденный бициркониевый интермедиат с $[(L_2Zr)_2H_3]$ - каркасом определяет хемоселективное образование димеров алкенов.

6. В тексте автореферата большое количество сокращений, которые затрудняют понимание материала. Причём некоторые из сокращений были явно лишними. Например, в разделе 1.1. каждому исследуемому комплексу присвоен номер, однако далее по тексту автореферата эти номера практически не используются. Вместо номеров автор чаще всего использует сокращения, которые не были указаны под структурными формулами комплексов.

7. При прочтении автореферата может сложиться ошибочное мнение, что проведённое исследование нелогично. В частности, в разделе 1.1 автореферата представлен довольно широкий ряд исследуемых комплексов циркония, гафния и титана, однако большая часть последующих результатов касается в основном комплексов циркония. Только после неоднократного и внимательного прочтения становится понятным, что каждый из комплексов был необходим для решения конкретных задач. Возможно, более чёткая формулировка задач каждого из проведённых этапов исследования могла бы существенно улучшить восприятие материала автореферата.

8. В автореферате неудачно скомпонованы схемы реакций, из-за этого структурные формулы и шрифт являются очень мелкими, что затрудняет их анализ.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Бикмеева Альмира Халиловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, заместитель директора по научной работе,

руководитель отдела металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук **Белкова Наталия Викторовна** является ведущим специалистом в области металло- и элементоорганической химии, спектральных и теоретических исследований нековалентных взаимодействий и механизмов реакций с переносом ионов водорода, включающих гидриды переходных металлов. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» **Суслов Дмитрий Сергеевич** является ведущим специалистом в области синтеза, структурных особенностей и каталитических свойств комплексов переходных металлов в превращении ненасыщенных углеводородов, разработке катализаторов для олиго-, тело- и полимеризации ненасыщенных углеводородов.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова) (г. Москва) на высоком уровне проводятся исследования в области металлокомплексного катализа и металлоорганической химии. Исследования сосредоточены вокруг использования металлокомплексного катализа, нанокатализа и органического катализа для образования связей углерод-металл и углерод-элемент.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны каталитические системы на основе цирконоцендихлоридов и цирконоцендигирида в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) и активаторами (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 и олигомеры терминальных алкенов с высоким выходом и селективностью;

установлена зависимость активности и хемоселективности каталитических систем от природы и лигандного окружения переходного металла, структуры АОС, активатора и субстрата, а также условий реакции;

впервые предложен одnoreакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% под действием каталитической системы на основе цирконоцендигирида или цирконоцендихлорида, 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;

в результате изучения реакции гидридов и хлоридов цирконоценов с АОС и Al- или B-содержащими активаторами (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) с помощью методов ЯМР-спектроскопии **установлена** структура образующихся биметаллических гидридных интермедиатов;

впервые показано, что образующиеся в системах цирконоцен-АОС-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) биметаллические гидридные Zr, Zr-интермедиаты с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом, ассоциированные с сокатализатором, являются предшественниками каталитически активных центров реакции димеризации алкенов;

разработаны новые методы синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1.

Теоретическая значимость исследования заключается в установлении взаимосвязи между составом и реакционной способностью каталитических систем (η^5 -L)₂MCl₂ (M= Ti, Hf, L= Cp; M= Zr, L₂= Cp₂, (C₅Me₅)₂, Me₂CCp₂, Me₂SiCp₂, (Me₂C)₂Cp₂, Ind₂, Me₂CInd₂, H₄C₂Ind₂, BIPh(Ind)₂, H₄C₂[THInd]₂)-АОС-активатор (ММАО-12, (Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃) в реакциях димеризации и олигомеризации алкенов, а также выявлении зависимости направления реакции от структурных особенностей металлгидридных интермедиатов, образующихся в системах (η^5 -L)₂ZrY₂ (L₂= Cp₂, Me₂CCp₂, Ind₂; Y= H, Cl)-XAlR₂ (X = H, R = Buⁱ; X= Cl, R= Me, Et, Buⁱ)-активатор.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и применены новые каталитические системы на основе η^5 -комплексов переходных металлов IV подгруппы, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры терминальных алкенов с высоким выходом и селективностью;

предложен однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1, являющихся исходным сырьем для производства синтетических моторных масел и смазок;

предложены методы модификации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы, содержащие разветвленный углеводородный заместитель, перспективные для использования в химии материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты **экспериментальных работ** подтверждены с помощью современных физико-химических методов исследования. Структуры органических и металлоорганических соединений доказаны с использованием одномерной (¹H, ¹³C, ¹⁹F), гомо- (COSY NH, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, методом диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS), хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии.

идея работы базируется на анализе современной литературы по разработке каталитических систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов, алюминийорганических соединений и активаторов для реакций димеризации и олигомеризации терминальных алкенов.

использованы новые актуальные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, проведении научных экспериментов, в активном обсуждении и оформлении полученных результатов в процессе исследований, подготовке материалов статей и представлении результатов работы на конференциях.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. При ЯМР-исследовании структуры промежуточных комплексов, образующихся при взаимодействии $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Bu}^i$) (раздел 2.2 диссертации), установлено образование описанных ранее гетерометаллических (Zr, Al) комплексов **121**, **123**, а также новых комплексов **166** и **167**. К сожалению, строение комплекса **166** не удалось однозначно установить спектральными методами. При этом относительная интенсивность сигналов в спектре NOESY для **166b** «...свидетельствовала о наличии не более одного фрагмента AlEt_2 в структуре...» этого комплекса. Из приведенных в диссертации данных остается неясным, к какому фрагменту этого комплекса относится сигнал δ_{H} 1,35 м.д. (t , 8,1 Гц, 4H), если квартет при δ_{H} 0,17 м.д. отнесен к сигналу протонов метиленовых фрагментов группы $[\text{AlEt}_2]$. Также не обсуждается, о какой структуре может свидетельствовать характер наблюдаемого расщепления гидридных сигналов комплекса **166b** (δ_{H} -6,53 (t , 17,0 Гц, 1H) и -1,39 (d , 17,0 Гц, 2H)). Наконец, почему при имеющихся спектральных данных, позволяющих предполагать, что комплексы **166** состоят из фрагментов Cr_2ZrH_2 / Cr_2ZrHCl / ClAlR_2 , при проведении DFT-расчётов рассматривался также комплекс, включающий два алюминийорганических фрагмента?
2. Проведенный расчёт химических сдвигов протонов для возможных изомеров комплекса **166b** не отличается высокой точностью соответствия с экспериментом, как и все подобные расчёты. Полученные данные показывают, что в изомерах **166b-1** - **166b-3** сигналы H^1 находятся в более сильном поле относительно H^2/H^3 , а разница химических сдвигов во всех случаях отклоняется от наблюдаемой экспериментально.
3. DFT-расчёт показывает удлинение мостиковых связей Zr-H по сравнению с терминальными, что может свидетельствовать об активации этих связей в комплексах **166b**. Интересно было бы проанализировать данные для связей Al-H в изолированных алланах и мостиковых фрагментах Al-H-Zr . Это было бы дополнительным объяснением высокой реакционной способности биметаллических Zr, Al комплексов по отношению к алкенам (см., напр., стр. 109-110).
4. На Рисунке 2.8 приведены спектры ЯМР ^1H систем, полученных для различного соотношения $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlBu^i_2 и ММАО-12 в CD_2Cl_2 ($\text{T} = 298 \text{ K}$): а) 1:2:0; б) 1:2:5; в) 1:0:7, но, вероятно, есть путаница в условиях или нумерации спектров. Также, если допустить, что перепутаны условия а) и в), возникает вопрос, как может образоваться комплекс **168c** (верхний спектр) при отсутствии в системе ClAlBu^i_2 или ММАО-12?
5. Порядок смешивания реагентов, указанный в подписи к рисунку 2.17, не соответствует описанию в тексте.
6. В некоторых случаях для спектров ЯМР указана температура 299,2 К или 298,8 К. Возникает вопрос, с какой точностью определяли температуру, при которой проводились измерения, и делалось ли это для измерений при комнатной температуре?
7. В Экспериментальной части (стр.143) в разделе «Алюминийорганические соединения» указано, что все операции с металлоорганическими соединениями

выполняли в атмосфере аргона с использованием методов Шленка. Однако, большинство из использованных в работе металло- и элементоорганических соединений (предшественников катализатора, активаторов) также являются чувствительными к кислороду и влаге воздуха и требуют использования техники Шленка, применение которой к этим соединениям остается неясным из текста диссертации. Также возникает вопрос, проводилась ли и каким образом предварительная осушка дейтерированных растворителей.

8. Не совсем понятен выбор автором именно модифицированного метилалюмоксана (сополимера с н-октилалюмоксаном) ММАО-12 в качестве активатора (сокатализатора), чем это было обусловлено?

9. 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?

10. 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?

11. При сравнении данных ЯМР-исследований ключевого Zr,Zr-гидридного интермедиата, DFT-моделирования предполагаемой структуры интермедиата и DFT-расчёта химических сдвигов (δ_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**?

12. 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 $B(C_6F_5)_3$?

13. На первом слайде показано какие олигомеры и димеры можно получать с помощью гетерогенного катализа. С использованием вашего катализатора удастся повысить селективность образования димеров? Какие преимущества имеет ваш подход по сравнению с гетерогенным катализом?

14. В своих реакциях вы в основном используете углеводородные или другие терминальные алкены, например, функционально замещенные?

15. Можно ли менять селективность образования димеров, тримеров, тетрамеров? Образование тетрамеров происходит случайно или можно получать гексамеры? Можно ли это как-то регулировать?

16. Скажите, пожалуйста, в спектрах ЯМР ^{13}C олигомеров, димеров фиксировались ли сигналы четвертичных атомов углерода?

17. В данных процессах наблюдалось ли образование продуктов карбоалюминирования?

18. Какова роль метилалюмоксана как активатора? Как вы понимаете начальные процессы активации?

19. Целью работы было получение хемо-, регио- и стереоселективных продуктов. Из слайдов и доклада не очень понятно, что вы имеете в виду, когда говорите о селективности? В докладе вы сказали, что у вас образуются димеры, тримеры, тетрамеры, гексамеры и т.д. Тогда к чему относятся понятия регио- и хемоселективности? У вас получаются в основном димеры в присутствии определенных катализаторов? Речь идет о конкретной структуре димеров или получается смесь димеров?

20. Что вы делаете с катализатором, удаляете ли вы его? Если вы будете использовать полученные продукты в составе бензина, то у вас катализатор не попадет в состав бензина? Что будет использовано в качестве компонентов бензина – олефины или какие-то другие продукты, например, продукты гидролиза олефинов? Нужны ли в бензине продукты, полученные с высокой, стерео-, регио- и хемоселективностью?

21. Известно, что на ход реакции влияние оказывает материал реактора. Например, вид стекла также оказывает влияние степень его очистки. Устойчива ли ваша каталитическая система по отношению к материалу? Если вы проводили реакции в стеклянном реакторе, проверяли ли степень отмывки после катализатора? Как это влияет на состав продуктов и выход?

22. Насколько ваш катализ можно отнести к разряду гомогенного или гетерогенного? Возможно, у вас все-таки микрогетерогенные системы? Каким образом вы это наблюдаете? Если смотрите на рассеяние, то это гетерогенные частицы?

23. Изучали ли влияние перемешивания на размер частиц? Насколько динамическое воздействие оказывает влияние на катализатор, из-за которого реакционная способность этого катализатора может меняться? Проводили ли вы такие эксперименты?

24. Объясните, почему у вас селективно образуется тетрамер в ваших каталитических системах? Ведь по логике вначале образуется димер, потом тример, потом тетрамер и на этой стадии селективно рост цепи обрывается.

Соискатель ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-24):

Ответ на вопрос 1: это опечатка. Сигнал при « δ_{H} 1,35 м.д. (т, 8,1 Гц, **6H**)» принадлежит метильным группам этильного фрагмента $[\text{AlEt}_2]$. Наблюдаемые сигналы гидридных атомов комплекса **166b** (δ_{H} -6,53 (т, 17,0 Гц, 1H) и -1,39 (д, 17,0 Гц, 2H)) соответствовали спиновой системе AX_2 и проявлялись в спектрах в виде триплета и дублета. Данная картина соответствовала гипотетическим структурам **166b-1**, **166b-2**, **166b-4**, **166b-5**. Выбор структуры **166b-1** был сделан на основании данных расчетов термодинамических параметров и значений химических сдвигов. Комплекс **166b-5**, включающий два алюминийорганических фрагмента, при проведении DFT-расчётов рассматривали для того, чтобы понять, как переход от ациклической к циклической структуре скажется на теоретических значениях химических сдвигов.

Ответ на вопрос 2: структурные и энергетические параметры комплексов, в том числе химические сдвиги, были рассчитаны методом PBE/3 ζ в программе Природа-06, а также в программе Gaussian 09 на уровне теории PBE0 с базисом def2-TZVP с эмпирической дисперсионной поправкой Grimme D3(0) (GD3) и без нее, использованных ранее в литературе для гидридных комплексов металлов [Rocchigiani, L. et al, Unlocking Structural Diversity in Gold(III) Hydrides: Unexpected Interplay of cis/trans-Influence on Stability, Insertion Chemistry, and NMR Chemical Shifts // J. Am. Chem. Soc. 2018. 140, 8287–8302]. Химические сдвиги, рассчитанные для **166b-1** несколькими методами, были сопоставимы, и поэтому метод PBE/3 ζ использовался в дальнейшем для расчета химических сдвигов других комплексов. Как показано в упомянутой статье, при расчете ХС гидридных атомов не всегда удается достичь соответствия экспериментальных и теоретических значений. Поэтому в работе была рассчитана разница химических сдвигов $\Delta\delta(\text{H}^1\text{-H}^2)$ между рассматриваемыми атомами водорода, которая хорошо согласовывалась с экспериментальными данными. Мы не утверждаем, что структура **166b** однозначно доказана. Из данных ЯМР следует образование структур с каркасом $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$, что и отражено нами в выводах к работе.

Ответ на вопрос 3: детальное квантово-химическое исследование будет проведено в последующих работах.

Ответ на вопрос 4: допущена ошибка в буквенном обозначении спектров. Образование **168c** в отсутствие ClAlBu^1_2 можно объяснить следующим образом. В результате реакции дигирида цирконоцена с хлорсодержащим растворителем *in situ* происходит образование комплекса Cp_2ZrHCl или Cp_2ZrCl_2 . Остаточный AlMe_3 , который присутствует в составе ММАО-12, при взаимодействии с Cp_2ZrHCl или Cp_2ZrCl_2 дает Cp_2ZrMeCl и ClAlMe_2 . При этом в спектрах ЯМР ^1H были зафиксированы сигналы Cp-групп при δ_{H} 6,61 и 6,39 м.д., которые соответствовали Cp_2ZrCl_2 и Cp_2ZrMeCl . Реакция Cp_2ZrHCl с исходным Cp_2ZrH_2 и ClAlMe_2 в присутствии ММАО-12 приводит к комплексу **168c**.

Ответ на вопрос 5: допущена ошибка в буквенном обозначении спектров.

Ответ на вопрос 6: спектроскопические исследования проводили на спектрометре «Bruker AVANCE-400». Представленные значения – температура ячейки, которая определяется прибором автоматически с точностью до 1 знака после запятой. Эти значения температуры приведены, поскольку изучаемые системы имеют динамический характер. Изменения в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ могут привести к значимым изменениям формы линий.

Ответ на вопрос 7: все операции с катализаторами и активаторами также проводили в атмосфере аргона с использованием методов Шленка. Предварительная осушка дейтерированных растворителей проводилась путем высушивания над молекулярными ситами 4Å. Растворители хранились в атмосфере аргона.

Ответ на вопрос 8: в данной работе был использован коммерчески доступный модифицированный метилалюмоксан, тип 12. Он обладает высокой активностью и стабильностью структуры. Нами также были проведены эксперименты с МАО, синтезированным по реакции AlMe_3 с $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или бензойной кислотой. В данных

экспериментах результаты главным образом совпадали с действием ММАО-12. Тем не менее, было принято решение использовать ММАО-12, поскольку при его использовании результат был воспроизводимым в большей степени.

Ответ на вопрос 9: при увеличении количества активатора с 0.3 до 1 в основном изменяется хемоселективность реакции (увеличивается содержание олигомеров, в том числе тяжелых). По данным ЯМР варьирование соотношения [B]:[Zr] и других условий в первую очередь влияет на состав смеси биметаллических гидридных комплексов (см., например, с.111, рис. 2.17). Кроме того, эффект лиганда в составе цирконоценов также прежде всего сказывается на соотношении интермедиатов. Исследование ЯМР показало, что направления димеризации и олигомеризации проходят с участием различных структур промежуточных комплексов, обладающих различной реакционной способностью по отношению к алкену. Совокупность этих наблюдений позволяет утверждать, что изменение активности и селективности изучаемых систем связано прежде всего с образованием различных типов активных центров.

Ответ на вопрос 10: это предположение сделано на основании литературных данных [Shao, H. et al, Preparation of Lubricant Base Stocks with High Viscosity Index through 1-Decene Oligomerization Catalyzed by Alkylaluminum Chloride Promoted by Metal Chloride // Energy Fuels. 2020. 34, 2214–222], где показано, что в системе, состоящей из EtAlCl_2 и галогенуглеводородов (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), алкены трансформируются в олигомерные продукты, в том числе тетрамеры. В работе [Nifant'ev, I.E. et al, Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks // Appl. Catal. A Gen. 2018. 549, 40–50] было показано, что димеризация винилиденовых димеров α -олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1) проходит под действием EtAlCl_2 в присутствии $t\text{-BuCl}$ при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 часа с конверсией более 95% и селективностью до 92%. Участие переходного металла в образовании катионных частиц также возможно, но такие экспериментальные исследования мы не проводили.

Ответ на вопрос 11: в ходе DFT-моделирования были проведены расчеты как в условиях газовой фазы, так и с учетом растворителей (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , толуол) в модели поляризуемого континуума проводникового типа (conductor-like polarizable continuum model (CPCM)) [Kovyazin, P. V; Bikmeeva, A. Kh.; Islamov D. N.; Tyumkina, T.V.; Parfenova, L.V. Ti Group Metallocene-Catalyzed Synthesis of 1-Hexene Dimers and Tetramers // Molecules. 2021. 26 (9), 2775]. Данные, полученные с учетом растворителей, давали практически ту же картину, что и в газовой фазе, поэтому в диссертационной работе были приведены значения термодинамических параметров изомерных комплексов в газовой фазе. Интенсивность сигналов в NOESY-спектрах и расстояния между атомами водорода в модельных структурах типа **166b** нами не сравнивались.

Ответ на вопрос 12: в литературе [Macchioni, G.C.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. Diffusion Ordered NMR Spectroscopy (DOSY) // Supramol. Chem. 2012] показано, что коэффициент диффузии D_t обратно пропорционален молекулярной массе и радиусу

частиц. В нашей работе с помощью DOSY мы определили, что коэффициент диффузии **170b** уменьшается значительно по сравнению с исходным комплексом **166b**, что говорит об увеличении гидродинамического радиуса, размеров частиц, и, следовательно, молекулярной массы. Увеличение молекулярной массы и размера комплекса **170b** по сравнению со **166b** происходило за счет координации последнего с активатором. Изучаемые системы агрегативно неустойчивы. С течением времени происходит полное осаждение тяжелой фракции, которая перестает фиксироваться в спектрах ЯМР. Поэтому нами были предприняты попытки наблюдения систем методом PCCS. Данный метод позволяет изучать непрозрачные растворы. В ходе проведения исследования оказалось, что наблюдаемые надмолекулярные структуры нестабильны, что может быть следствием обменных и сольватационных процессов.

Ответ на вопрос 13: мы обнаружили, что в данных системах в присутствии металлоценовых комплексов более селективно образуются продукты димеризации по сравнению с гетерогенным катализом. В определенных условиях удается избежать образования побочных продуктов.

Ответ на вопрос 14: в реакции вовлекали алифатические и ароматические алкены, функционально замещенные алкены не использовали.

Ответ на вопрос 15: направление наших реакций можно регулировать путем изменения природы активатора, лигандного окружения металла, условий реакций. Например, мы определили, что именно в хлорсодержащих растворителях происходит селективное образование тетрамеров – продуктов димеризации димеров.

Ответ на вопрос 16: сигналы четвертичных углеродных атомов двойной связи наблюдались в области 150 м.д.

Ответ на вопрос 17: в данной каталитической системе при использовании триметилалюминия и триэтилалюминия мы наблюдали образование продуктов карбометаллирования. Их образование происходит в условиях использования избытка алюминийорганических соединений.

Ответ на вопрос 18: сокатализатор активирует данную каталитическую систему путем образования гидридного бициркониевого интермедиата и предположительно катионных гидридных комплексов, которые являются предшественниками каталитически активных центров реакции димеризации и олигомеризации алкенов соответственно.

Ответ на вопрос 19: мы наблюдали хемо- и региоселективное образование димерных продуктов с винилиденовой двойной связью.

Ответ на вопрос 20: катализатор остается в реакционной системе и затем в результате гидролиза или дейтеролиза реакционной массы переходит в неорганическую фазу. Мы отбирали только органическую часть. После такой обработки катализатор в органической фазе отсутствовал. Ненасыщенные продукты олигомеризации высших олефинов подвергают гидрированию (получение полиальфаолефинов – ПАО), после чего они могут быть использованы в качестве компонентов синтетических моторных масел и низкотемпературных смазочных масел. Наши продукты, полученные после гидролиза реакционной массы, также

представляют собой ненасыщенные димеры и олигомеры, которые могут быть восстановлены до насыщенных продуктов – полиальфаолефинов. Продукты, обладающие большой однородностью по структуре и молекулярному составу, полученные в результате хемо-, регио- и стереоселективных трансформаций, обладают лучшими трибологическими и физическими характеристиками, что может привести к увеличению качества синтетических моторных масел и добавок к топливу.

Ответ на вопрос 21: реакцию проводили в стеклянном лабораторном реакторе с использованием метода Шленка. Влияние материала стеклянного реактора на ход реакции мы не изучали. Реакционную смесь разлагали кислотой, реактор промывали и прокачивали в сушильном шкафу. Перед реакцией сухой реактор дополнительно прокачивали в токе аргона. В этих условиях достигается практически полное удаление каталитической системы, следов влаги и кислорода воздуха. При такой подготовке реактора реакции стабильно воспроизводились.

Ответ на вопрос 22: считается, что металлоценовый катализ относится к разряду гомогенного. Ввиду того, что в наших каталитических системах образуется тяжелая фракция, и размеры частиц, найденные методом PCS, составили 12-4000 нм, то их можно рассматривать как переходное состояние между гомогенной и гетерогенной фазой.

Ответ на вопрос 23: влияние скорости перемешивания на размер частиц не изучали, но реакцию проводили при одной скорости перемешивания. Влияние динамического воздействия на размер частиц можно будет провести в дальнейшем, в задачи данной диссертационной работы это не входило.

Ответ на вопрос 24: В данных системах в хлорсодержащих растворителях происходит димеризация димеров с образованием неклассического тетрамера гексена.

Диссертационная работа Бикмеевой Альмиры Халиловны «Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов под действием η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti: каталитические свойства систем и интермедиаты реакций» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 17 апреля 2024 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по разработке новых каталитических систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов IV подгруппы для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, установлению структуры гидридных интермедиатов и их роли в изучаемых реакциях, имеющей важное научное и практическое значение в области кинетики и катализа, присудить Бикмеевой Альмире Халиловне ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.14.

Кинетика и катализ), участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 14, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета

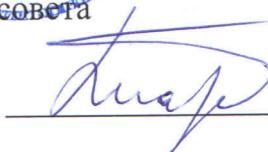
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор




/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



/ Шарипов Глюс Лябибович

17 апреля 2024 г.