

УДК 547.022

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-180-186

Обзор

**55 ЛЕТ УФИМСКОЙ ШКОЛЕ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ:
СТАНОВЛЕНИЕ, РАСЦВЕТ И БУДУЩЕЕ РАЗВИТИЕ**

Формирование структурных исследований в г. Уфе и Республике Башкортостан началось с приглашения организатором Башкирского филиала АН СССР членом-корреспондентом АН СССР Рафиковым Сагитом Рауфовичем в 1969 г. на должность директора Института органической химии доктора химических наук, впоследствии академика АН СССР и РАН Генриха Александровича Толстикова (Алма-Ата, Казахстан). К этому времени Г.А. Толстиков обладал значительным опытом структурных исследований и активно применял спектральные методы анализа, в частности, в ходе идентификации природных соединений с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в Институте органической химии Сибирского отделения АН СССР. В 1970 г. по его приглашению на работу в Институт органической химии БФАН СССР был принят кандидат химических наук Заев Евгений Емельянович (Институт кинетики и горения СО АН СССР), специализирующийся в области магнитного резонанса. По прибытии в Уфу, Е.Е. Заев выступил с научной лекцией на физико-математическом факультете Башкирского государственного университета, в которой подчеркнул потенциал спектральных методов в структурной химии. После лекции была организована экскурсия, в ходе которой тогда еще студенту Халилову Леонарду Мухибовичу предложили должность оператора на первом в Уфе ЯМР-спектрометре чехословацкой фирмы BS-487. Л.М. Халилов, продолжая обучение по индивидуальной программе, осваивал методы ЯМР-спектроскопии, выполняя исследования мицеллярных систем, которые рассматривались в качестве моделей биологических мембран.

Параллельно исследованиям мицеллярных систем, Л.М. Халилов продолжал работы по прогнозированию химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C органических соединений на основе аддитивных схем, к которым он обратился после стажировки в лаборатории ЯМР члена-корреспондента АН СССР Валентина Афанасьевича Коптюга в 1975 г. в Институте органической химии СО АН СССР. В ходе стажировки он

ознакомился с формировавшейся базой спектральных данных, обеспечивавшей пользователям доступ как к оригинальным спектрам, так и к опубликованным в литературе атласам, для обработки которых применялись наиболее мощные на тот момент вычислительные системы типа БЭСМ. Академик АН СССР и Российской Федерации В.А. Коптюг в течение семнадцати лет возглавлял Сибирское отделение АН СССР (РАН), сыграв ключевую роль в его развитии в сложный для фундаментальной науки период конца 1980–1990-х гг. Идея использования аддитивных схем для расчета химических сдвигов была успешно реализована на малых вычислительных системах с объемом оперативной памяти порядка 8 кбайт, что позволило надежно предсказывать спектры ЯМР ^{13}C не только алюминий- и кремнийорганических соединений, но и более сложных органических молекул. Эти исследования составили основу кандидатской диссертации в области структурной химии, которую Л.М. Халилов защитил в 1981 г., а разработанный подход продемонстрировал высокую эффективность при установлении структуры широкого круга соединений. В дальнейшем данное направление было развито последователями, возглавляемыми профессором М.Е. Эляшбергом, которые реализовали методы предсказания ЯМР-спектров в программных комплексах ACD/Labs с использованием нейронных сетей. Эти программные средства получили широкое распространение в современной практике структурных исследований, основанных на методах ЯМР-спектроскопии.

Более сложными объектами для исследований в области структурной химии оказались хиральные системы, включающие хиральные центры, оси, плоскости, а также элементы объемной (трехмерной) хиральности. Взаимодействие этих хиральных фрагментов приводит к неэквивалентности зеркальных отражений относительно подпространств меньшей размерности и, как следствие, к специфическим расщеплениям сигналов однотипных атомов в спектрах диастереоизомеров, обозначаемым как диасте-

реомерные эффекты в спектроскопии ЯМР. По результатам указанных исследований в 1991 г. Л.М. Халиловым была успешно защищена первая в регионе докторская диссертация в области структурной химии.

Существенный вклад в развитие представлений об объемной хиральности был сделан в процессе обсуждения структуры хиральных катенанов, для которых в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдалась сложная картина. Обсуждение этих результатов, опубликованных в *Journal of the American Chemical Society*, с Жан-Пьером Соважем (Jean-Pierre Sauvage) во время стажировки Л.М. Халилова в Страсбургском университете в 1993 г., способствовало формированию более глубокого понимания объемной хиральности катенановых структур и, в перспективе, стало частью научного контекста работ, за которые Ж.-П. Соваж был удостоен Нобелевской премии по химии 2016 г. (в лаборатории структурной химии хранится бессрочный договор о научном сотрудничестве с Ж.-П. Соважем, заключенный в 1993 году).

В ноябре 1992 г., в связи с переходом большой группы сотрудников Института органической химии Башкирского филиала РАН во главе с членом-корреспондентом РАН Усеином Меметовичем Джемилевым во вновь образованный на базе отраслевого института НИИ Нефтехим Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан (ИНК АН РБ, впоследствии ИНК УФИЦ РАН), была организована новая лаборатория структурной химии. Ее деятельность изначально ориентировалась на комплексное применение спектроскопических и хроматографических методов для решения структурных задач.

Ключевым инструментом лаборатории стал ЯМР-спектрометр JEOL FX-90Q, подаренный Институтом органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского в 1995 г. и предназначенный для регистрации спектров на ядрах ^1H и ^{13}C . На этом приборе были развернуты первые исследования механизмов реакции циклометаллирования олефинов, открытой членом-корреспондентом РАН У.М. Джемилевым, с использованием методов ЯМР-спектроскопии для установления структуры интермедиатов и продуктов превращений. Исследование было также поддержано со стороны Российского фонда фундаментальных исследований.

Благодаря развернутым в лаборатории структурным исследованиям, были изучены

механизмы действия металлокомплексных катализаторов в реакциях гидро-, карбо-, циклометаллирования, димеризации и олигомеризации олефинов [1–43]. В результате впервые идентифицирована структура каталитически активных центров, изучены взаимопревращения промежуточных комплексов в реакциях, установлен вклад внутри- и межмолекулярных динамических процессов σ - и π -связанных лигандов в составе комплексов в активность и стереоселективность биметаллических каталитических систем. На основании этих исследований разработаны эффективные методы регулирования активности и хемоселективности каталитических систем, основанные на изменении структуры каталитически активных центров, а также условий проведения реакции. Разработаны методы энантиоселективной функционализации алкенов с помощью алюминийорганических реагентов. Предложены методы синтеза энантиомерно обогащенных циклических и ациклических АОС – важных синтонов металлоорганической химии. Результаты работы были защищены в виде кандидатских (Русаков С.В., Ковязин П.В., Вильданова Р.Ф., Габдрахманов В.З., Печаткина С.В., Берестова Т.В., Бикмеева А.Х.) и докторской диссертации (Парфенова Л.В.) Впоследствии Л.В. Парфенова возглавила лабораторию органического синтеза, одновременно продолжая работы в области фундаментальных исследований механизмов действия гомогенных каталитических систем.

Структурные исследования в области выделения, идентификации и химических трансформаций природных соединений проводились совместно с лабораторией органического синтеза под руководством д.х.н. В.Н. Одинокова. Детальный анализ летучих соединений методами хроматомасс-спектрометрии двадцати различных сортов картофеля и колорадского жука в 2000 г. также успешно завершился защитой кандидатской диссертации А.З. Халиловой по теме «Идентификация сесквитерпенов, выделяемых колорадским жуком *Leptinotarsa decemlineata* Say и листьями картофеля *Solanum tuberosum* L.» (1999 г.).

Методами одномерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и на основании наблюдения эффектов Оверхаузера в спектрах NOESY для пространственно сближенных протонов доказана стереохимическая конфигурация димеров, тримеров и тетрамеров норборнадиена, в том числе пяти изомеров декациклогенейкозана

в кандидатской диссертации Ольги Владимировны Шитиковой «Стереохимия и диастереомерные эффекты в спектрах ЯМР ^{13}C производных норборнана и олигомеров норборнадиена» (1999 г.).

Структурные исследования фуллереновых производных методами спектроскопии ЯМР ^{13}C также были завершены защитой кандидатской диссертации А.Р. Тулябаевым (к.х.н., 2012 г.). Предложены и апробированы квантово-химические методы для прогнозирования параметров спектров ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} [44–46], установлена взаимосвязь «структура-химический сдвиг ЯМР ^{13}C » для ряда моно- и бис-циклоаддуктов фуллерена C_{60} [47–49], а также предложен теоретический подход для различения региоизомерных бис-циклоаддуктов фуллерена C_{60} [50].

Поиск закономерностей распределения химических сдвигов ЯМР ^{13}C сложных фуллереновых соединений с использованием нейронных сетей, выполненный И.И. Кирьяновым (к.х.н., 2020 г.), оказался в числе пионерских работ в области применения методов искусственного интеллекта в структурных исследованиях. Впервые разработана методика прогнозирования химических сдвигов ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} с использованием методов машинного обучения (искусственных нейронных сетей) [51]. Показана эффективность применения параметрического линейного выпрямителя в качестве функции активации скрытых слоев искусственной нейронной сети в сочетании с Гауссовым исключаяющим слоем, что позволяет избежать проблем переобучения и исчезающего градиента в условиях ограниченной обучающей выборки в прогнозировании химических сдвигов ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} .

С.н.с., к.х.н. Т.В. Тюмкиной ведутся исследования механизмов каталитических реакций циклоалюминирования, димеризации, олигомеризации, трансметаллирования и замены атома металла на атом неметалла (В, Р) в трех- и пятичленных циклических системах. Методами мультядерной спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{31}P , ^{27}Al ЯМР разрабатываются подходы к структурной идентификации металлоорганических и элементоорганических соединений [9, 12, 21, 22, 26, 27, 32, 33, 37, 54].

Начиная с 2012 г., в лаборатории выполняются фундаментальные исследования в области рентгеноструктурного анализа органиче-

ских и металлоорганических соединений [52–58], результатами которых стала защита первой в Республике кандидатской диссертации в области рентгеноструктурного анализа Е.С. Мещеряковой (к.х.н.) в 2019 г. [59], а также последующей за ней кандидатской диссертацией, посвященной изучению молекулярного и кристаллического строения 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов, К.Ш. Бикмухаметовым (к.х.н.) в 2022 г. [60].

В лаборатории активно развиваются методы масс-спектрометрии высокого разрешения (до 0.0001 а.е.м.) с использованием уникального масс-спектрометра *Bruker Maxis*, оснащенного несколькими типами ионизации (Е.А. Парамонов). С приобретением в 2020 г. электронного микроскопа высокого разрешения *Hitachi Regulus-8220* в рамках развития Центра коллективного пользования при ИНК УФИЦ РАН существенно расширились возможности исследования наноматериалов и катализаторов, что способствовало прогрессу работ в области гомогенного и гетерогенного катализа (к.х.н. Е.С. Мещерякова).

В лаборатории также применяются классические методы элементного анализа, инфракрасной спектроскопии (в том числе адаптированные для исследования кинетических параметров каталитических реакций), ультрафиолетовой спектроскопии и поляриметрии (к.х.н. Р.Ф. Габдрахманова, ведущие инженеры Л.Е. Костромина, Р.Ш. Суфиярова).

Лаборатория структурной химии динамично развивается, проводя собственные структурные исследования, включая изучение механизмов каталитических реакций. Она оказывает методическую и аналитическую поддержку другим подразделениям Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН при выполнении государственных заданий и проектов Российского научного фонда.

Лаборатория активно участвует в подготовке научных и инженерных кадров, выступая экспериментальной базой кафедры вычислительной техники и инженерной кибернетики УГНТУ по курсу «Квантово-химическое моделирование химических реакций», а также сотрудничает с базовыми кафедрами ведущих вузов Республики Башкортостан – УУНиТ и УГНТУ. Кроме того, разработан образовательный маршрут «Дмитрий Менделеев» с курсом лекций для школьников в рамках деятельности Научно-образовательного центра (НОЦ), на-

правленный на раннюю профориентацию и привлечение молодежи в науку.

Современная уникальная приборная база лаборатории включает:

- высокопольные ЯМР-спектрометры *Bruker AV-400 МГц* (2007 г.) и *Bruker 500 МГц* (2013 г.);
- монокристалльный рентгеновский дифрактометр *XCALIBUR* (2012 г.);
- масс-спектрометр *Bruker Maxis* высокого разрешения (0.0001 а.е.м., 2020 г.);
- сканирующий и просвечивающий электронный микроскоп *Hitachi Regulus-8220* (разрешение 0.6 нм, 2020 г.).

Основные направления текущей деятельности:

- Определение молекулярной и кристаллической структуры органических, элементо- и металлоорганических соединений, включая хиральные системы, методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа с оценкой параметров межмолекулярных взаимодействий.
- Изучение механизмов каталитических реакций с определением структуры каталитически активных центров, в том числе в биметаллических системах с участием σ - и π -связанных лигандов.
- Анализ морфологии гетерогенных катализаторов для нефтехимии и функциональных материалов методами электронной микроскопии.

По инициативе лаборатории структурной химии в 1996 г. был создан Центр коллективного пользования уникальным оборудованием (ЦКП УФИЦ РАН), неоднократно получавший поддержку Российской академии наук. В 2020 г. ЦКП выиграл крупный грант Министерства науки и высшего образования РФ на сумму 160 млн рублей для обновления приборной базы, включая оборудование для ИНК УФИЦ РАН.

За период с 1990 по 2025 год лаборатория выполнила более десяти проектов Российского фонда фундаментальных исследований и два крупных проекта Российского научного фонда:

- «Синтез и электронные свойства функционально замещенных фуллеренов – наноразмерные оптические молекулярные переключатели» (№ 14-13-00296, 2014–2017 гг., совместно с группой д.х.н. А.Р. Туктарова);
- «S- и N-функционализированные олигомеры алкенов: синтез и создание новых мате-

риалов для нано- и супрамолекулярной химии» (№23-73-00024, 2023–2026 гг., совместно с лабораторией органического синтеза под руководством д.х.н. Л.В. Парфеновой).

Помимо академических исследований, лаборатория активно участвует в решении прикладных задач регионального и федерального значения. После экологической катастрофы 1991 г. по заказу ГУП «Уфаводоканал» специалисты лаборатории разработали методики анализа питьевой воды и государственный стандарт по определению хлорсодержащих соединений. Лаборатория также выполняла комплексные работы по пусконаладке и метрологическому сопровождению оборудования для АО «ПОЛИЭФ» (32 единицы оборудования введены в эксплуатацию в 2003 г.), а также по обращениям АО «УППО», АО «УМПО», АО «Салаватстекло», Арбитражного суда РБ и других организаций региона.

Перспективы развития. В перспективе развитие структурной химии в рамках ИНК УФИЦ РАН, Уфимского федерального исследовательского центра и ведущих вузов Республики Башкортостан предполагает дальнейшее и значительное укрепление материально-технической базы, привлечение и подготовку молодых кадров, внедрение новых методов анализа и моделирования. Эти направления обеспечат повышение качества фундаментальных и прикладных исследований, выполняемых в ИНК, а также будут способствовать решению научно-технических задач предприятий Уфы, Республики Башкортостан и Урало-Поволжского региона Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку по теме FMRS-2025-0033.

Литература

1. Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 22. ЯМР-исследование механизма реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в алюминациклопентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 // Известия Академии наук. Сер. хим. 2000. № 12. С. 2086–2093.
2. Русаков С.В., Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 27. Кван-

тово-химическое исследование механизма каталитического циклометаллирования стирола триэтилалюминием в присутствии Cp_2ZrCl_2 // Известия Академии наук. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2229–2238.

3. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Русаков С.В., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмадипентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 // ДАН. 2001. Т. 381. № 3. С. 364–367.

4. Khalilov L.M., Parfenova L.V., Pechatkina S.V., Ibragimov A.G., Genet J.P., Dzhemilev U.M., Beletskaya I. P. An effect of application of chiral aluminium alkoxides and amides as adducts to zirconium catalyzed carbo- and cycloalumination of olefins // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 1. P. 444–453.

5. Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Исследование механизма гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2 // Известия Академии наук. Сер. хим. 2005. № 2. С. 311–322.

6. Khalilov L.M., Parfenova L.V., Rusakov S.V., Balaev A.V., Dzhemilev U.M. Mechanism of Olefin Cycloalumination with Triethylaluminum into Aluminacyclopentanes Using Cp_2ZrCl_2 as a Catalyst // Trends in Organometallic Chemistry Research. Ed. Cato M.A. NY: Nova Science Pub. 2005. P. 55–72.

7. Parfenova L.V., Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Pechatkina S.V., Abzalilova L.R., Spivak S.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Kinetic Model of Olefins Hydroalumination by HAlBu_2 and AlBu_3 in Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst // Int. J. Chem. Kinet. 2007. V. 39. № 6. P. 333–339.

8. Parfenova L.V., Vil'danova R.F., Pechatkina S.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. New effective reagent $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlEt}_2]_2$ for alkene hydrometallation // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 3424–3429.

9. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Khursan S.L., Dzhemilev U.M. DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by XAlBu_2 in the Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in Reaction of HAlBu_2 with Cp_2ZrCl_2 // Organometallics. 2009. V. 28. № 4. P. 968–977. DOI: 10.1021/om800393j

10. Parfenova L.V., Gabdrakhmanov V.Z., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. On Study of Chemoselectivity of Reaction of Trialkylalanes with Alkenes, Catalyzed with Zr π -Complexes // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 23. P. 3725–3731.

11. Parfenova L.V., Berestova T.V., Tyumkina T.V., Kovyazin P.V., Khalilov L.M., Whitby R.J., Dzhemilev U.M. Enantioselectivity of chiral zirconocenes as catalysts in alkene hydro-, carbo- and cycloalumination reactions // Tetrahedron Asymmetry. 2010. V. 21. № 3. P. 299–310.

12. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Khursan S.L., Dzhemilev U.M. DFT and Ab initio Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by XAlBu_2 , in the Presence Cp_2ZrCl_2

Catalyst. II. Olefin Interaction with Catalytically Active Centers // Organometallics. 2011. V. 30. P. 6078–6089. DOI: 10.1021/om200518h

13. Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Механизмы реакций алюминийорганических соединений с олефинами и ацетиленами, катализируемых комплексами циркония // Успехи химии (Russ. Chem. Rev.). 2012. Т. 81. № 6. С. 524–548. DOI: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004225

14. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Berestova T.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Asymmetric alkene cycloalumination by AlEt_3 , catalyzed with neomenthylindenyl zirconium η^5 -complexes // J. Organomet. Chem. 2013. V. 723. P. 19–25. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.10.021

15. Parfenova L.V., Berestova T.V., Molchankina I.V., Khalilov L.M., Whitby R.J., Dzhemilev U.M. Stereocontrolled Monoalkylation of Mixed-Ring Complex $\text{CpCp}'\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}' = 1\text{-neomenthyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl}$) by Lithium, Magnesium and Aluminium Alkyls // J. Organomet. Chem. 2013. V. 726. P. 37–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.12.004

16. Parfenova L.V., Berestova T.V., Kovyazin P.V., Yakupov A.R., Mesheryakova E.S., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Catalytic cyclometallation of allylbenzenes by EtAlCl_2 and Mg as new route to synthesis of dibenzyl butane lignans // J. Organomet. Chem. 2014. V. 772–773. P. 292–298. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.09.033

17. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Makrushina A.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Catalytic Enantioselective Ethylalumination of Terminal Alkenes: Substrate Effect and Absolute Configuration Assignment // Tetrahedron Asymmetry. 2015. V. 26. P. 124–135. DOI: 10.1016/j.tetasy.2014.11.019

18. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Role of Zr,Al-Hydride Intermediate Structure and Dynamics in Alkene Hydroalumination by XAlBu_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$), Catalyzed with Zr η^5 -Complexes // Organometallics. 2015. V. 34 (14). P. 3559–3570. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b0003

19. Шарипов Г.Л., Тухбатуллин А.А., Ковязин П.В., Парфенова Л.В., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. Триболоминесценция η^5 -комплексов циркония // Известия Академии наук. Сер. Хим. 2015. № 12. С. 2776–2779. DOI: 10.1007/s11172-015-1224-8

20. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Structure and conformations of 2-substituted and 3-substituted alumolanes in polar solvents: a direct NMR observation // Magn. Res. Chem. 2016. V. 54. № 1. P. 62–74. DOI 10.1002/mrcc.4311

21. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Whitby R.J., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mechanistic aspects of chemo- and regioselectivity in Cp_2ZrCl_2 – catalyzed alkene cycloalumination by AlEt_3 // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 135–143. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.08.019

22. Parfenova L.V., Zakirova I.V., Kovyazin P.V., Karchevsky S.G., Istomina G.P., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.

milev U.M. Intramolecular Mobility of η^5 -Ligands in Chiral Zirconocene Complexes and Enantioselectivity of Alkene Functionalization by Organoaluminum Compounds // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 12814–12826. DOI: 10.1039/c6dt01366j

23. Парфенова Л.В., Ковязин П.В., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Циклоалюминирование аллилбензолов триэтилалюминием, катализируемое Cp_2ZrCl_2 , как одnoreакторный метод синтеза 2-монобензилзамещенных бутан-1,4-диолов – предшественников лигнанов дибензилбутанового ряда // Журнал органической химии. 2016. Т. 52. № 12. С. 1759–1764. DOI:10.1134/S107042801612006X

24. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Islamov D.N., Lyapina A.R., Karchevsky S.G., Ivchenko P.V. Reactions of bimetallic Zr,Al- hydride complexes with methylaluminoxane: NMR and DFT study // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 30–39. DOI: j.jorganchem.2017.09.012

25. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Alkene and Olefin Functionalization by Organoaluminum Compounds, Catalyzed with Zirconocenes: Mechanisms and Prospects. In “Alkenes”, Dr. Reza Davarnejad (Ed.), Intech. 2018. P. 43–64. DOI: 10.5772/intechopen.69319, <https://www.intechopen.com/books/alkenes/alkene-and-olefin-functionalization-by-organoaluminum-compounds-catalyzed-with-zirconocenes-mechanism>

26. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Self-association processes of substituted alumolanes in non-polar solvents // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.005>

27. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mechanism of Cp_2ZrCl_2 -Catalyzed Olefin Cycloalumination with AlEt_3 : Quantum Chemical Approach // Organometallics. 2018. V. 37 (15). P. 2406–2418. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00200>

28. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Gabdrakhmanov V.Z., Istomina G.P., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Ligand Exchange Processes in Zirconocene Dichloride- Trimethylaluminum Bimetallic Systems and Their Catalytic Properties in Reaction with Alkenes // Dalton Transactions. 2018. V. 47. P. 16918–16937. DOI: 10.1039/c8dt04156c

29. Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. Diastereoselective synthesis of functionally substituted alkene dimers and oligomers, catalysed by chiral zirconocenes // Cat. Commun. 2019. V. 119. P. 144–152. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.10.032

30. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K. Bimetallic Zr,Zr-Hydride Complexes in Zirconocene Catalyzed Alkene Dimerization. Molecules 2020. V. 25(9). P. 2216. <https://doi.org/10.3390/molecules25010229>

31. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K., Palatov E.R. 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 // Catalysts. 2021. V. 11(1). P. 39. <https://doi.org/10.3390/catal11010039>

32. Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Islamov D.N., Yanybin V.M., Tyumkina T.V. Parfenova L.V. Ti group metallocene-catalyzed synthesis of 1-hexene dimers and tetramers // Molecules. 2021. V. 26(9). P. 2775. <https://doi.org/10.3390/molecules26092775>

33. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Kovyazin P.V., Parfenova L.V. Chain and cluster models of methylaluminoxane as activators of zirconocene hydride, alkyl and metallacyclopropane intermediates in alkene transformations // Molecular Catalysis. 2021. V. 512. 111768. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111768>

34. Tukhbatullin A.A., Kovyazin P.V., Sharipov G.L., Parfenova L.V., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides // Luminescence. 2021. V. 36 (4). P. 943–950. <https://doi.org/10.1002/bio.4020>

35. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Zirconocene dichlorides as catalysts in alkene carbo- and cyclometalation by AlEt_3 : intermediate structures and dynamics // Dalton Transactions. 2021. V. 50 (43). P. 15802–15820. <https://doi.org/10.1039/D1DT03160K>

36. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K., Palatov E.R., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M. Catalytic Properties of Zirconocene-Based Systems in 1-Hexene Oligomerization and Structure of Metal Hydride Reaction Centers // Molecules. 2023. V. 28. 2420. <https://doi.org/10.3390/molecules28062420>

37. Islamov D.N., Tyumkina T.V., Parfenova L.V. Quantum chemical study of the activator contribution to stereoinduction at the step of alkene insertion into the catalytically active centers $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{Cl})$ –methylaluminoxane // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. Is. 5. P. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.022>

38. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K., Palatov E.R., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. Activation of metallocene hydride intermediates by methylaluminoxane in alkene dimerization and oligomerization // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2024. V. 137. P. 269–286. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02540-7>

39. Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Parfenova L.V., Stereoselective synthesis of functionalized hexene oligomers catalyzed by chiral ansa-zirconocene in the presence of Al- and B-containing activators // Mendeleev Communications. 2024. V. 34. P. 61–63. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.01.018>

40. Parfenova L.V., Bikmeeva A.Kh., Kovyazin P.V., Khalilov L.M. The Dimerization and Oligomerization of Alkenes Catalyzed with Transition Metal Complexes: Catalytic Systems and Reaction Mechanisms // Molecules. 2024. V. 29 (2). P. 502. <https://doi.org/10.3390/molecules29020502>

41. Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Chiral templated synthesis of methylalumoxane and its catalytic properties in alkene oligomerization // *J. Organomet. Chem.* 2024. V. 1019. 123310. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2024.123310>
42. Parfenova L.V., Bikmeeva A.K., Kovyazin P.V., Palatov E.R., Khalilov L.M., Ivanova N.M., Sergeev S.N. Synthesis of Au nanoparticles by the reaction of $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with organoaluminum compounds // *Journal of Nanoparticle Research*. 2025. V. 27 (5), art. no. 129. DOI: 10.1007/s11051-025-06328-9
43. Kovyazin P.V., Khalilov L.M., Parfenova L.V. Enantiomerically Pure *ansa*- η^5 -Complexes of Transition Metals as an Effective Tool for Chirality Transfer // *Molecules*. 2025. 30. 2511. <https://doi.org/10.3390/molecules30122511>
44. Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. On accuracy of the ^{13}C NMR chemical shift GIAO calculations of fullerene C_{60} derivatives at PBE/3z approach // *Comput. Theor. Chem.*, 2011. 976. 12–18. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.07.031
45. Tulyabaev A.R., Kiryanov I.I., Samigullin I.S., Khalilov L.M. Are there reliable DFT approaches for ^{13}C NMR chemical shift predictions of fullerene C_{60} derivatives? // *Int. J. Quantum Chem.* 2017. 117. 7–14. DOI: 10.1002/qua.25299
46. Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. Quantum-Chemical Simulation of ^{13}C NMR Chemical Shifts of Fullerene C_{60} Exo-Derivatives // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. 97. 1923–1928. <https://doi.org/10.1134/S003602442309025X>
47. Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Tuktarov A.R. Homo- and methano[60]fullerenes with chiral attached moieties – ^1H and ^{13}C NMR chemical shift assignments and diastereotopicity effects // *Magn. Reson. Chem.*, 2011, 49, 768–774. DOI: 10.1002/mrc.2809
48. Tulyabaev A.R., Tuktarov A.R., Khalilov L.M. Diastereotopic splitting in the ^{13}C NMR spectra of sulfur homofullerenes and methanofullerenes with chiral fragments // *Magn. Reson. Chem.* 2014. 52. 3–9. DOI: 10.1002/mrc.4027
49. Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Akhmetov A.R., Tuktarov A.R. Synthesis and ^{13}C NMR features of N-substituted aziridino[60]fullerenes // *Russ. Chem. Bull.* 2015. 64. 2725–2730. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11172-015-1214-x>
50. Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. How regioisomeric fullerene C_{60} bis-cycloadducts can be distinguished with ^{13}C NMR? Quantum-chemical assessment and empirical correction // *Comput. Theor. Chem.* 2019. 1158. 1–7. DOI: 10.1016/j.comptc.2019.04.014
51. Kiryanov I.I., Tulyabaev A.R., Mukminov F.Kh., Khalilov L.M. Neural network for prediction of ^{13}C NMR chemical shifts of fullerene C_{60} mono-adducts // *J. Chemometrics*. 2018. 32(9). e3037. DOI: 10.1002/cem.3037
52. Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Mescheryakova E.S., Akhmediev N.S., Akhmetova V.R., Timirov Y.I., Skaldin O.A. Structure of α,ω -bis-(pentane-2,4-dione-3-ylmethylsulfanyl)alkanes and even/odd crystallization effects // *Journal of Crystal Growth*. 2015. V. 426. P. 214–220. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.06.008
53. Tulyabaev A.R., Mescheryakova E.S., Khabiullina G.R., Khalilov L.M. Intermolecular interactions and chiral crystallization effects in (1,5,3-dithiazepan-3-yl)-alkanoic acids // *CrystEngComm*. 2016. V. 30. P. 5686–5696. <https://doi.org/10.1039/c6ce00708b>
54. Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhametov K.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M., Abdullin M.F. Synthesis, molecular structure, conformation and biological activity of ad-substituted n-aryl-tetraoxaspiroalkanes // *Tetrahedron*. 2018. V. 74(15). P. 1749–1758. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.045>
55. Tulyabaev A.R., Bikmukhametov K.S., Mescheryakova E.S., Makhmudiyarova N.N., Rakhimov R.S., Khalilov L.M. What is responsible for conformational diversity in single-crystal tetraoxazaspiroalkanes? X-ray, DFT, and AIM approaches // *CrystEngComm*. 2018. V. 20(23). P. 3207–3217. <https://doi.org/10.1039/c8ce00481a>
56. Khalilov L.M., Mescheryakova E.S., Bikmukhametov K.S., Makhmudiyarova N.N., Shangaraev K.R., Tulyabaev A.R. How the oxazole fragment influences the conformation of the tetraoxazocane ring in a cyclohexanespiro-3'-(1,2,4,5,7-tetraoxazocane): single-crystal X-ray and theoretical study // *Acta Crystallographica. Section C, Structural chemistry*. 2019. V. 75(10). P. 1439–1447. <https://doi.org/10.1107/S2053229619012592>
57. Khalilov L.M., Mescheryakova E.S., Bikmukhametov K.S., Makhmudiyarova N.N., Shangaraev K.R., Tulyabaev A.R. Twist-chair conformation of the tetraoxepane ring remains unchanged in tetraoxaspirododecane diamines // *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*. 2020. V. 76. P. 276–286. <https://doi.org/10.1107/S2053229620001382>
58. Mescheryakova E.S., Bikmukhametov K.S., Bayguzina A.R., Lutfullina A.R., Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. X-ray diffraction and theoretical study of molecular and crystal structure of new crystalline aryl- and alkyl-substituted n-(adamantan-1-yl)amides: similarities and differences // *Journal of molecular structure*. 2022. V. 1261. P. 132783. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132783>
59. Мещерякова Е.С. Молекулярная и кристаллическая структура ряда α,ω -алкан-дитиолов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04. 2019. 117 с.
60. Бикмухаметов К.Ш. Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминнов: дис. ... канд.хим.наук : 1.4.4. 2022. 138 с.

Материалы сообщения
подготовили к печати
ХАЛИЛОВ Л.М., д.х.н.,
ПАРФЕНОВА Л.В., д.х.н.,
ТЮМКИНА Т.В., к.х.н.,
ТУЛЯБАЕВ А.Р., к.х.н.,
МЕЩЕРЯКОВА Е.С., к.х.н.