

На правах рукописи



Исламов Денис Насимович

**РЕАКЦИЯ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ α -ОЛЕФИНОВ
С ПОМОЩЬЮ Et_3Al , КАТАЛИЗИРУЕМАЯ Cp_2ZrCl_2 :
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И
СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ – 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЛЮМОЛАНОВ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре 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 (ИНК УФИЦ РАН))

Научный руководитель: **Тюмкина Татьяна Викторовна**
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Приходько Сергей Александрович**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Вакулин Иван Валентинович
доктор химических наук, профессор кафедры органической и биорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 16 июня 2021 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, д. 69 (УФИХ УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/02/2021_1_islamovdn_disser.pdf.

Автореферат разослан 26 апреля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.198.02,
кандидат химических наук

 Цыпышева И.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Каталитические системы на основе комплексов металлов четвертой группы периодической системы химических элементов (Ti, Zr, Hf) в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) широко используются в органическом синтезе для формирования углерод-водородной, углерод-углеродной и металл-углеродной связей через образование металлоорганических соединений. Наиболее широкое распространение в лабораторной практике и промышленности получили металлоценовые циркониевые комплексы вследствие своей относительной доступности и широкого спектра катализируемых ими реакций. Так, кроме ди-, олиго- и полимеризации непредельных соединений цирконоцены в присутствии АОС катализируют реакции карбо-, гидро- и циклометаллирования алкенов и ацетиленов, идущие с образованием низкомолекулярных алюминийорганических продуктов.

Особый интерес представляет реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 , катализируемая Cr_2ZrCl_2 , поскольку она позволяет в мягких условиях с высокой региоселективностью получать уникальный класс алюминакарбоциклов – 1-этил-3-R-замещенные алюмоланы, которые без предварительного выделения *in situ* могут быть вовлечены в реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами с получением широкого спектра органических и элементоорганических соединений, например, 1,4-бутандиолов, гетероциклов, замещенных фосфоланов, бороланов и др. Циклометаллирование α -олефинов триалкилаланами может рассматриваться как одна из стадий полимеризационного процесса, идущего с участием различных интермедиатов, поэтому изучение механизма данной реакции чрезвычайно актуально с фундаментальной точки зрения.

Учитывая ценность алюминийорганических соединений в качестве реагентов и сокатализаторов в металлоорганическом синтезе, изучение структурных особенностей алюмоланов также является важной и актуальной задачей современной металлоорганической химии.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением ИНК УФИЦ РАН по бюджетной теме «Механизм действия биметаллических каталитических систем на основе металлоценовых комплексов и АОС в реакциях хемо- и стереоконтролируемого построения новых С-Н, С-С и металл-С связей» (№ гос. регистрации 01201460331, 2014-2016 г.г.) и «Металлокомплексный катализ в химии металлокарбоциклов непереходных металлов (Al, Mg, V) – механизм и

структура активных центров» (№ гос. регистрации - АААА-А17-117012610062-1, 2017 г.).

Степень разработанности темы. В ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН У.М. Джемилева ведутся исследования по установлению механизма реакции каталитического циклоалюминирования алкенов и ацетиленов. В результате, с использованием методов спектроскопии ЯМР были установлены структуры промежуточных комплексов и ключевых интермедиатов.¹ Квантовохимическое исследование механизма данной реакции, которое могло бы детализировать «теневые» для экспериментальных методов стадии, ранее проведено с помощью метода РМЗ, не предполагающего учета электронной корреляции между атомами.² Кроме того, не были рассмотрены ряд возможных альтернативных маршрутов. В связи с этим, актуальной является разработка детализированной схемы механизма реакции циклоалюминирования, катализируемой цирконоценами, с использованием современных методов, адекватно описывающих энергетические параметры реакций на DFT уровне.

Несмотря на широкое использование в лабораторной практике реакции циклоалюминирования, результатом которой является образование 1-этил-3-R-замещённых алюмоланов, их структура и конформационные особенности с использованием мультитядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al не изучались. Кроме того, в отличие от известных ациклических алкилаланов (AlMe_3 , AlEt_3) процессы самоассоциации и комплексообразования в неполярных и полярных растворителях для уникального класса пятичленных алюминакарбоциклов в литературе не описаны.

Цели работы. Квантовохимическое исследование механизма реакции циклометаллирования α -олефинов триалкилаланами, катализируемой Cr_2ZrCl_2 , на DFT уровне и установление ЯМР спектральных критериев идентификации структуры целевых продуктов реакции - 1-этил-3-R-замещённых алюмоланов.

Задачи исследования:

- Провести квантовохимическое моделирование теоретически возможных маршрутов каталитического циклометаллирования на примере пропена и стирола в присутствии AlEt_3 и установить наиболее энергетически выгодные пути прохождения реакции. Теоретически обосновать экспериментально наблюдаемую

¹ Парфенова, Л. В. Механизмы реакций алюминийорганических соединений с алкенами и алкинами, катализируемых комплексами циркония / Л. В. Парфенова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Усп. хим. – 2012. – Т. 81. – С. 524-548.

² Русаков, С. В. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 27. Квантово-химическое исследование механизма каталитического циклометаллирования стирола триэтилалюминием в присутствии Cr_2ZrCl_2 / С. В. Русаков, Л. М. Халилов, Л. В. Парфенова, А. Г. Ибрагимов, О. А. Пономарев, У. М. Джемилев // Изв. Акад. наук, сер. хим. – 2001. – № 12. – С. 2229-2238.

зависимость региоселективности каталитического циклоалюминирования от природы α -олефина.

- Разработать ЯМР спектральные критерии для определения структуры 1-этил-3-замещенных алюмоланов по данным мультаядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al в полярных растворителях. Определить преимущественную конформацию пятичленного насыщенного алюминакарбоцикла на основе экспериментальных данных и теоретического конформационного анализа.
- Изучить эффекты самоассоциации 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов в неполярных растворителях на основе комплексного анализа данных мультаядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al и квантовохимических расчетов термодинамических и активационных параметров реакций димеризации с образованием теоретически возможных изомерных форм димеров на примере 1,3-диэтилалюмолана.

Научная новизна. В работе впервые получены следующие результаты:

- На основе расчетных данных, полученных с использованием DFT методов, предложен детализированный теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 , катализируемой Cr_2ZrCl_2 . Установлен вклад равновесных процессов между интермедиатами - замещенными цирконациклопентанами и соответствующими бис-олефиновыми комплексами в регио- и хемоселективность реакции с участием ациклических алифатических и ароматических алкенов.
- Проведена прямая идентификация структуры 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов ($\text{R} = n\text{-Bu}$, $n\text{-Hex}$, $n\text{-Oct}$, $i\text{-Bu}$, Ph , Bn , SiEt_3 , циклогекс-2-ен-1-ил) в полярных растворителях (Et_2O , ТГФ, пиридин, хлористый метилен) на основе систематического анализа спектральных данных ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al . Определена преимущественная конформация металлакарбоцикла как *твист* форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Установлена стереоспецифичность прямых гетероядерных $J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$ констант спин-спинового взаимодействия в алюминакарбоцикле.
- Изучены процессы самоассоциации циклических пятичленных алюминийорганических соединений – 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов – в неполярных растворителях (бензол, толуол). На основе комплексного анализа данных мультаядерной спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов показана возможность образования димеров с участием циклических Al-C связей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Изучение стадий лигандного обмена между катализатором и алюминийорганическим соединением, β -C-H активации, переметаллирования атома переходного металла на непреходный в пятичленных циклических структурах в реакции каталитического циклоалюминирования создало теоретическую базу для дальнейшего

моделирования процессов циклометаллирования с участием различных комплексов переходных металлов. Рассчитанные энергетические параметры элементарных стадий и сведения о строении активных центров реакции позволили объяснить наблюдаемые эффекты регио- и хемоселективности при варьировании олефинового субстрата. Полученные теоретические данные вносят вклад в понимание механизмов превращений непредельных углеводородов под действием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и металлокомплексов.

Разработанные ЯМР-спектральные критерии позволяют идентифицировать структуру пятичленных алюминакарбоциклов в полярных и неполярных растворителях. Найденные в ходе работы экспериментальные и теоретические сведения расширяют имеющиеся на сегодняшний день знания о структуре, конформационной динамике, процессах сольватации и самоассоциации пятичленных металакарбоциклов и могут быть применены в структурном анализе циклических элементоорганических соединений.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленных целей использовались методы квантовохимического моделирования и ЯМР-спектроскопии.

DFT расчеты с использованием функционала PBE³ в комбинации с базисным набором 3 ζ^4 были проведены в программе Природа-06.⁵ Равновесные геометрии и термодинамические параметры интермедиатов и переходных состояний, найденных в приближении PBE/3 ζ , были пересчитаны в программе Gaussian 09⁶ с помощью функционала M06-2X в комбинации с электронно-коррелированным базисным набором Даннинга cc-pVDZ для H, C, Cl и Al и релятивистски скорректированным ECP-содержащим базисным набором cc-pVDZ-PP для Zr (взяты с портала EMSL Basis Set Exchange⁷). Вычисления проводились с повышенной точностью численного интегрирования (Integral=UltraFine).

Регистрацию одномерных (¹H, ¹³C и ²⁷Al) и двумерных (¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, HMBC) спектров ЯМР проводили на спектрометре Bruker Avance 400

³ Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys Rev Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.

⁴ Лайков Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 02.00.17 / МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2000. – 102 с.

⁵ Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // *Chem Phys Lett.* – 1997. – V. 281. – P. 151-156.

⁶ Frisch M. J. et al. Gaussian 09. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

⁷ Schuchardt, K. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus // *Journal of Chemical Information and Modeling.* – 2007. – V. 47. – P. 1045-1052.

(400.13 МГц (^1H), 100.62 МГц (^{13}C), 104.26 МГц (^{27}Al)) при 200-333 К с использованием оборудования РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Основные положения, выносимые на защиту. Квантовохимическое исследование элементарных стадий возможных маршрутов реакции циклоалюминирования α -олефинов триэтилалюминием, катализируемой Cr_2ZrCl_2 .

Структура и конформация, эффекты сольватации и самоассоциации в неполярных и полярных средах 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов, продуктов каталитического циклоалюминирования по данным мультитядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al .

Личный вклад автора. Постановка цели и задач работы, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикаций выполнены совместно с руководителем. Автором работы выполнен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации, выбор метода квантовохимических расчетов, проведены расчеты и ЯМР эксперименты, проведена работа по обработке и обобщению результатов исследования, подготовке докладов по теме работы. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, полученные с помощью квантовохимических и экспериментальных методов исследования.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами структурных и квантовохимических исследований. Расчеты осуществлялись с использованием метода M06-2X/сс-рVDZ-PP (для атома циркония)//сс-рVDZ (для других атомов), как наиболее адекватного подхода для моделирования реакций с участием комплексов циркония.⁸ В соответствии с поставленными целями и задачами были использованы методы одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , спектроскопии ЯМР на ядрах алюминия, пакеты программ фирмы Bruker для регистрации и обработки спектров. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными и расчетными данными.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях: II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), Международном симпозиуме «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» (Москва, 2013), II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Новосибирск, 2014), V Научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2015» (Санкт-Петербург, 2015), VI Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2015), Международном научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015» (Казань,

⁸ Sun, Y. Performance of Density Functionals for Activation Energies of Zr-Mediated Reactions / Y. Sun, H. Chen // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2013. – V. 9. – P. 4735-4743.

2015), Всероссийской конференции «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (Звенигород, 2016), «4th EMN (Energy Materials and Nanotechnology) Meeting on Computation and Theory» (Сан-Себастьян, Испания, 2018).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в системах Scopus и Web of Science, и тезисы 8 докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 187 страницах, включает 39 рисунков, 19 таблиц, 33 схемы и состоит из введения, литературного обзора на тему «ЯМР спектроскопия насыщенных пятичленных металлокарбоциклов непереходных металлов», экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (242 наименования) и приложения. Обзор по механизмам каталитических реакций алюминийорганических соединений с алкенами ранее опубликован.¹

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. за помощь в постановке цели работы и обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Халилову Л.М. и д.х.н. Парфеновой Л.В. за предоставление экспериментальных данных в процессе исследования механизма каталитического циклоалюминирования и помощь при обсуждении результатов. Автор выражает глубокую признательность сотруднику лаборатории структурной химии ИНК УФИЦ РАН к.х.н. Ковязину П.В. за помощь в синтезе алюминийорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «**Введении**» обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. В главе «**Литературный обзор**» обобщены данные спектроскопии ЯМР для предельных металлоциклопентанов непереходных металлов. Описаны структурные особенности и основные методы синтеза металлокарбоциклов. В главе «**Обсуждение результатов**» представлены результаты исследования структуры и конформации 2- и 3-замещенных алюмоланов в полярных растворителях, процессов их самоассоциации в неполярных растворителях; квантовохимического моделирования теоретически возможных маршрутов образования ключевых интермедиатов и их последующего взаимодействия с гекс-1-еном и стиролом в реакции циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 . Глава «**Экспериментальная часть**» содержит методику синтеза и ЯМР спектральные

характеристики алюмоланов, а также методику проведения квантовохимических расчетов.

1. Квантовохимическое исследование механизма реакции циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 , катализируемой Cp_2ZrCl_2

Проведено квантовохимическое моделирование механизма реакции циклоалюминирования α -олефинов на примере пропена и стирола триэтилалюминием, катализируемой Cp_2ZrCl_2 , с учетом полученных ранее экспериментальных данных о структуре ключевых интермедиатов (схема 1).

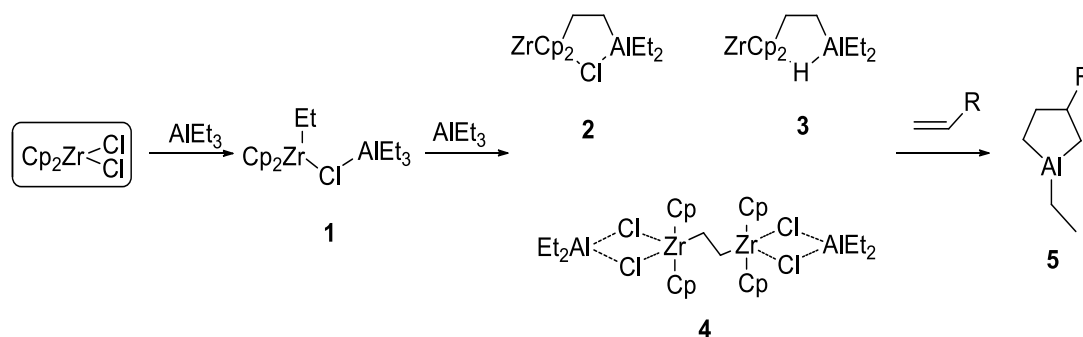
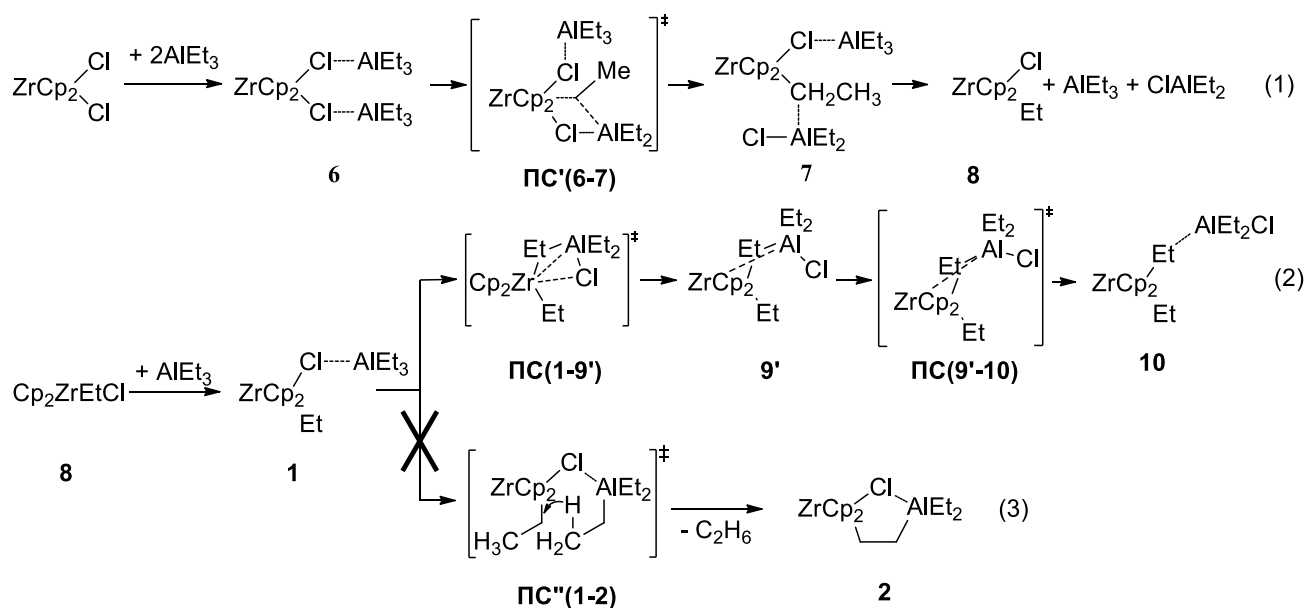


Схема 1

Как следует из схемы 1, каталитически активными центрами реакции циклоалюминирования терминальных алкенов могут являться циклические пятичленные биметаллические Zr,Al-комплексы $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ **2**, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ **3** и бициркониевый комплекс $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ **4**. Таким образом, моделирование механизма сложной многостадийной реакции включает изучение стадий образования наблюдаемых в шкале ЯМР биметаллических Zr,Al- и Zr,Zr- структур в ходе взаимодействия Cp_2ZrCl_2 и AlEt_3 , а также этапов взаимодействия ключевых интермедиатов с олефинами.

Образование ключевых интермедиатов реакции циклоалюминирования происходит в процессе лигандного обмена между комплексом Cp_2ZrCl_2 и AlEt_3 . В результате в реакционной системе генерируются Cp_2ZrEtCl **8** (схема 2, реакция (1)) и Cp_2ZrEt_2 **10** (схема 2, реакция (2)). Обобщенная схема механизма и рассчитанные параметры наиболее энергетически выгодных маршрутов реакции циклоалюминирования пропена представлены на схеме 3 и рисунке 1. Так, атака молекул АОС с фронтальной стороны (между атомами хлора) Cp_2ZrCl_2 является энергетически предпочтительной (на $\Delta\Delta G^\ddagger \sim 16.1$ кДж/моль). Замена второго атома хлора на этильный заместитель при центральном атоме циркония требует

больше энергии по сравнению с первой ступенью лигандного обмена (рисунок 1). Тем не менее, эта стадия может реализоваться при комнатной температуре. Оказалось, что рассчитанный нами альтернативный маршрут образования интермедиата **2** в реакции AlEt_3 с Cp_2ZrEtCl , предложенный ранее Каминским^{9,10} (схема 2, реакция (3)) маловероятен из-за значительных барьеров как для α -C-H ($\Delta_r G^\ddagger \text{ПС}''(\mathbf{1-2}) = 185.3$ кДж/моль), так и для β -C-H активации ($\Delta G^\ddagger \text{ПС}'(\mathbf{1-2}) = 197.6$ кДж/моль). Образующийся Cp_2ZrEt_2 **11** в результате β -гидридного переноса подвергается дальнейшей трансформации до цирконациклопропана **12**, который является предшественником наблюдаемых в ЯМР спектрах пятичленных комплексов **2** и **3**, а также бициркониевого комплекса **14** (схема 3, рисунок 1)



Впервые предложена схема образования гидридных комплексов в данной системе через стадии β -C-H активации и элиминирования этилена из комплекса **11**. Далее взаимодействие ключевого комплекса **12** с пропеном приводит к образованию 3-алкил-цирконоценциклопентана **19** через соответствующий бис-олефиновый комплекс **18**.¹¹

Сканирование поверхности потенциальной энергии стадии внедрения пропена по Zr-C связи комплекса **2** показало, что семичленный комплекс, предложенный ранее при обсуждении механизма циклоалюминирования, не образуется. По-видимому, активной формой является цирконациклопропан, хотя

⁹ Kaminsky, W. Mehrfach durch metalle substituierte äthane / W. Kaminsky, H. Sinn // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1975. – V. 1975. – P. 424-437.

¹⁰ Kaminsky, W. Kernresonanzspektroskopische untersuchungen an den systemen dicyclopentadienylzirkon(IV) und organoaluminium / W. Kaminsky, H.-J. Vollmer // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1975. – V. 1975. – P. 438-448.

¹¹ Энергетические параметры образования региоизомера 2-метил-цирконоциклопентана будут представлены ниже при обсуждении региоселективности реакции

он не был экспериментально обнаружен методом низкотемпературной ЯМР спектроскопии в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$, очевидно, вследствие малой равновесной концентрации. Следует отметить, что равновесие *бис*-олефиновый комплекс $\leftrightarrow$ метallaциклопентан, широко известное в литературе для непереходных металлов, в случае примера **18** $\leftrightarrow$ **19**, впервые рассчитанного для замещенного пятичленного цирконацикла, значительно смещено в сторону цирконациклопентана **19**.

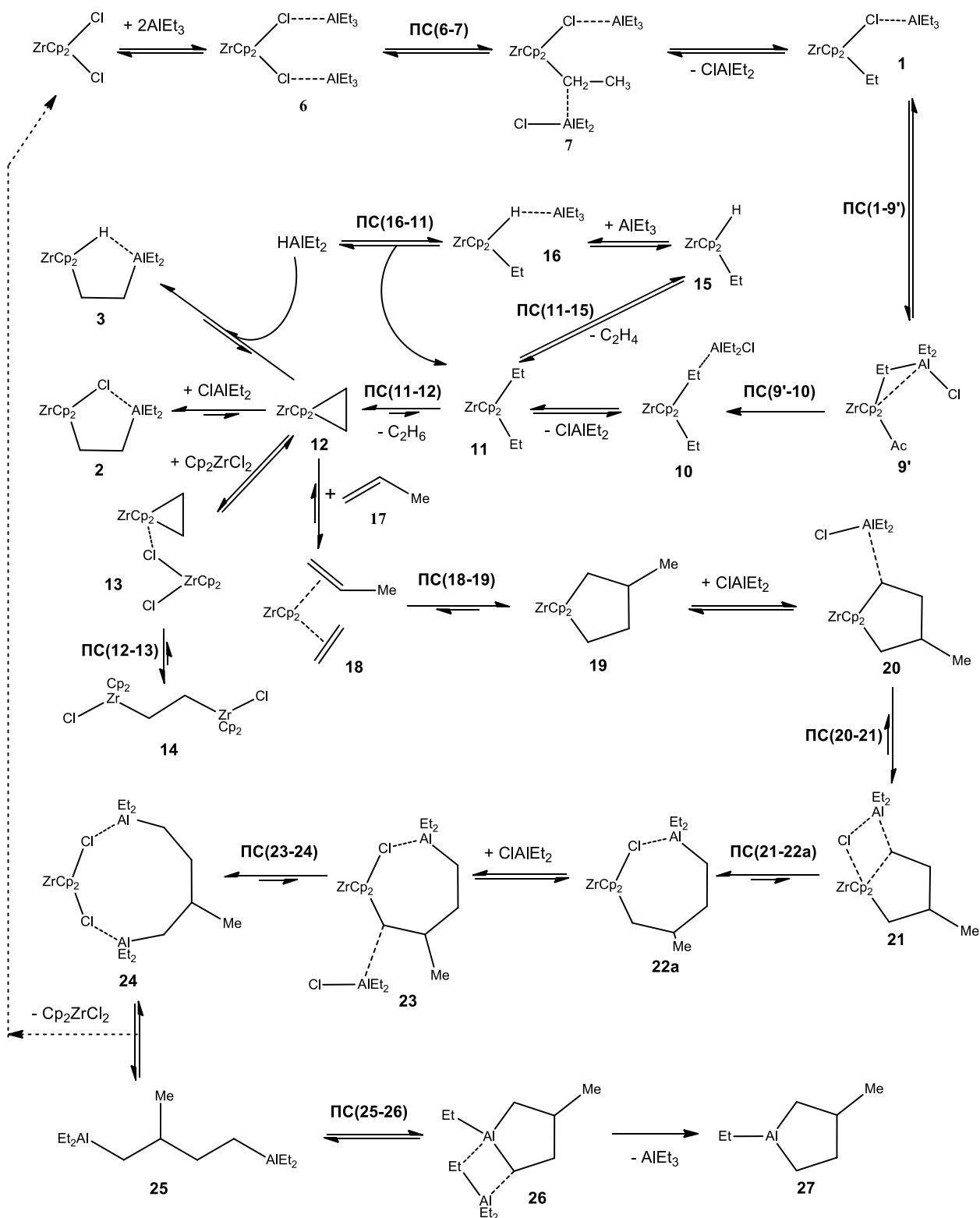


Схема 3

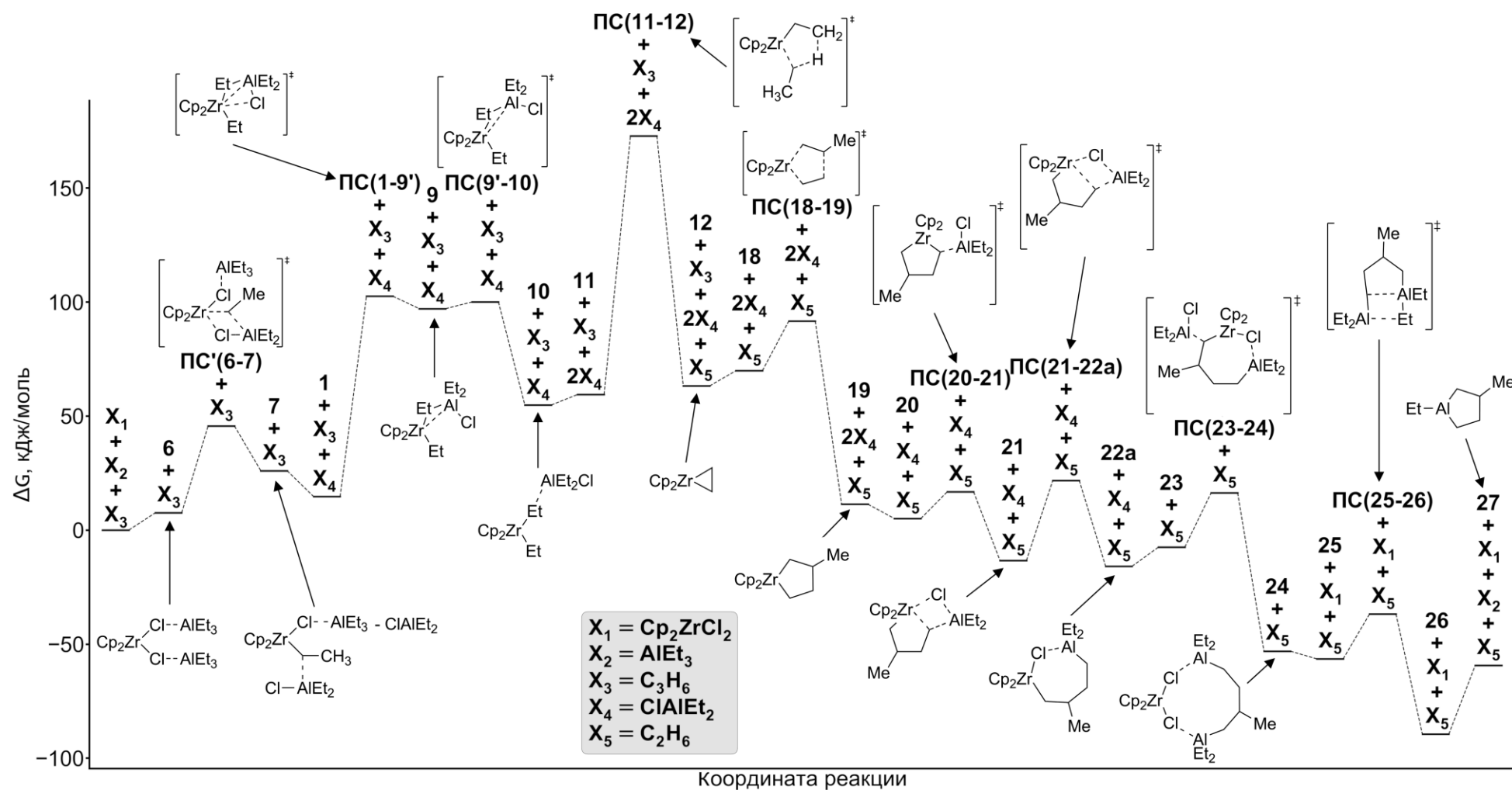


Рисунок 1 – Энергетический профиль наиболее предпочтительного маршрута реакции циклоалюминирования пропена с помощью AlEt_3 в присутствии Cp_2ZrCl_2 , рассчитанный методом M06-2X/сс-pVDZ

Образующийся *in situ* цирконоценциклопентан далее переметаллируется до целевого алюмоалана с помощью ClAlEt_2 – продукта лигандного обмена между катализатором и AlEt_3 , тогда как исходный триалкилалан не взаимодействует с цирконациклом согласно экспериментальным данным.¹² Разработанная нами впервые схема трансметаллирования металлакарбоциклов (схема 4) включает стадию внедрения алкена с образованием изомерных циркониевых интермедиатов **22a,б**, которые либо распадаются в результате внутримолекулярного лигандного обмена, либо взаимодействуют со второй молекулой АОС с образованием ациклического 3-метил-1,4-бис-(диэтилалюмина)бутана **25** и регенерацией катализатора.

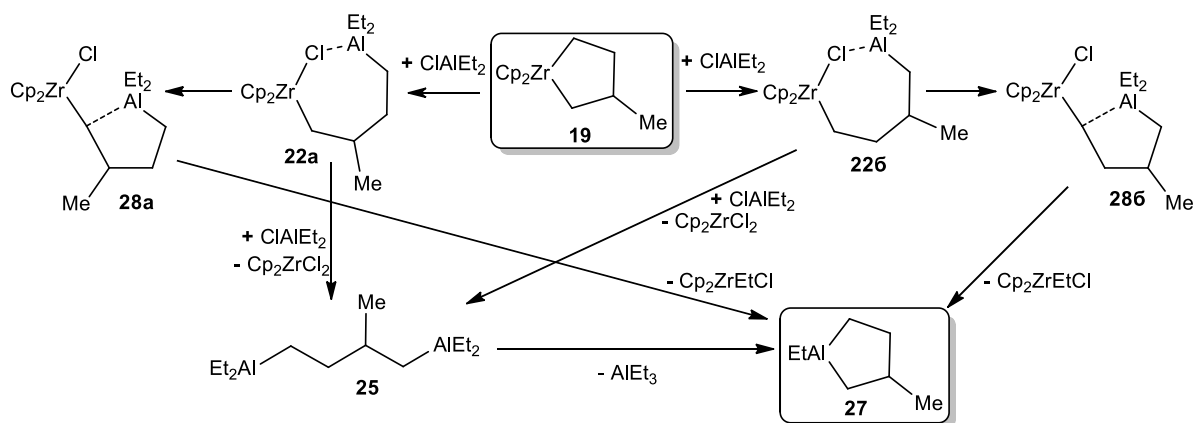


Схема 4

Оказалось, что наиболее термодинамически выгодный путь трансметаллирования 3-метилцирконоценциклопентана с помощью ClAlEt_2 проходит через образование диалюминиевого интермедиата. Таким образом, для успешного прохождения реакции каталитического циклоалюминирования алкенов весьма важным является то, чтобы лигандный обмен в системе Cp_2ZrCl_2 AlEt_3 прошел до полного замещения атомов хлора этильными группами с последующим отщеплением этана от комплекса Cp_2ZrEt_2 в результате β -гидридного переноса и формированием каталитически активного комплекса **12**. По-видимому, для полного прохождения этих стадий необходимым условием является наличие неполярной среды. Данные выводы хорошо объясняют тот экспериментальный факт, что наибольший выход продуктов циклоалюминирования наблюдается при проведении реакции в толуоле либо в гексане, тогда как в хлористом метиле преобладают ациклические продукты карбометаллирования, в то же время в эфирных растворителях (ТГФ, Et_2O) реакция не идет. Замена переходного металла

¹² Халилов, Л. М. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 22. Исследование механизма катализируемого Cp_2ZrCl_2 циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в алюмациклопентаны методом спектроскопии ЯМР / Л. М. Халилов, Л. В. Парфенова, С. В. Русаков, А. Г. Ибрагимов, У. М. Джемилев // Изв. Акад. наук, сер. хим. – 2000. – № 12. – Р. 2086-2093.

на непреходный ($Zr \rightarrow Al$) в пятичленных цирконациклах является многоступенчатым процессом, включающим восемь стадий. Тем не менее, существование данного маршрута обуславливает возможность осуществления всей реакции циклоалюминирования в каталитическом режиме.

Поскольку **региоселективность циклоалюминирования зависит от структуры исходного алкена**, которая определяется стадией внедрения алкена в каталитически активный комплекс **12**, наряду с алифатическим олефином был рассмотрен также стирол. Так, циклоалюминирование линейных терминальных алкенов приводит к образованию исключительно 3-R-замещенных алюмоаланов, в то время как стирол образует смесь региоизомеров 2- и 3-замещенных пятичленных циклических АОС (схема 5).

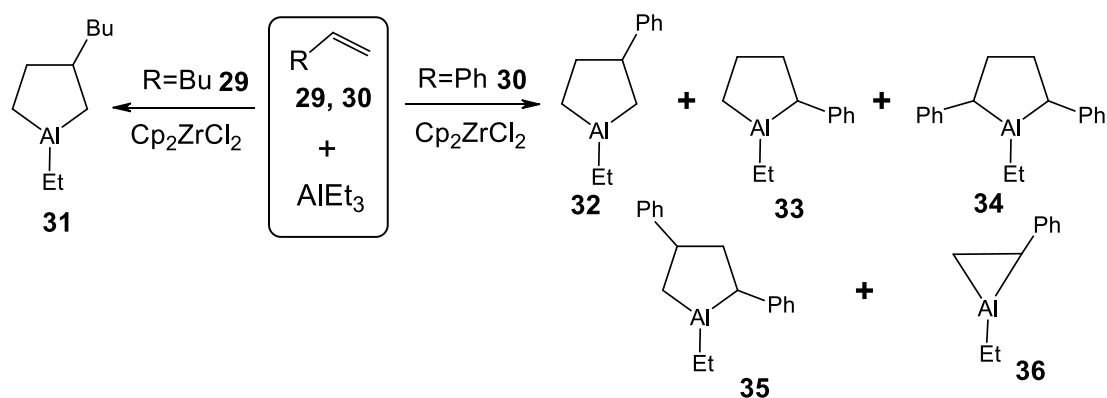


Схема 5

В этих экспериментах в качестве минорных АОС по продуктам дейтеролиза идентифицированы 1-этил-2,4-дифенилалюмолан **35** (~15%), 1-этил-2,5-дифенилалюмолан **34** (~3%) и 1-этил-2-фенилалюминациклопропан (~7%) **36**.¹³ С целью обоснования энергетических предпосылок наблюдаемой региоселективности в случае алифатических терминальных алкенов мы рассчитали термодинамические и активационные параметры реакции трансформации цирконациклопропан $\leftrightarrow$ цирконациклопентан с участием пропена и стирола. Сравнительный анализ двух альтернативных маршрутов, предполагающих различную ориентацию олефина по связи $Zr-C$, показал близость термодинамических и активационных параметров образования 2- и 3-фенилцирконоценциклопентанов в отличие от аналогичных параметров стадий, проходящих с участием терминального алифатического алкена (рисунок 2).

Как следует из рисунка 2, реакция образования 2-алкилцирконоценциклопентана по сравнению с 3-алкилзамещенным комплексом характеризуется относительно большим энергетическим барьером (~ 10

¹³ Ибрагимов, А. Г. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 20. Катализируемое Cp_2ZrCl_2 циклоалюминирование арилолефинов с помощью $AlEt_3$ / А. Г. Ибрагимов, Л. О. Хафизова, К. Г. Сатенов и др. // Изв. Акад. наук, сер. хим. – 1999. – № 8. – Р. 1594-1600.

кДж/моль), а соответствующий *бис*-олефиновый комплекс **40** является наименее стабильным из представленных, что обуславливает высокую региоселективность реакции циклоалюминирования алифатических α -олефинов.

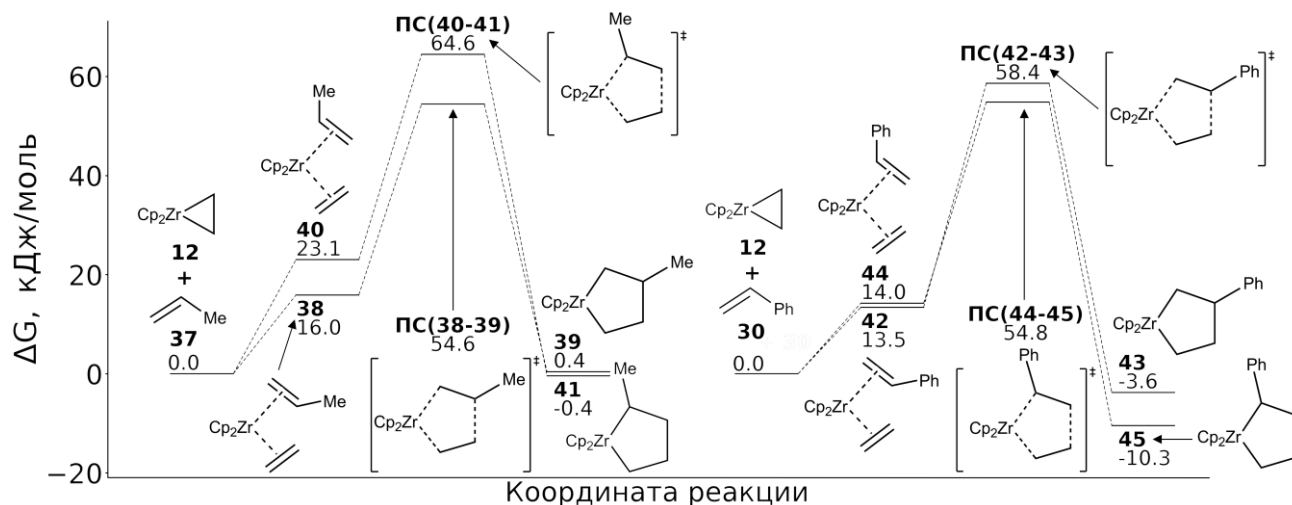


Рисунок 2 – Энергетический профиль взаимодействия цирконоценциклопропана с пропеном (слева) и стиролом (справа)

Было предложено, что наличие 2,5- и 2,4-дифенилзамещенных продуктов обусловлено легкостью внедрения второй молекулы стирола в фенилцирконоценциклопропан, который, в свою очередь, образуется из цирконациклопропана **12**. Механизм образования фенилцирконоценциклопропана включает стадию элиминирования этилена.

2. Структура и конформация 1-этил-3-*R*-замещенных алюмоланов в полярных средах

Впервые с целью установления ЯМР-спектральных критериев при идентификации структуры, конформационных особенностей, а также закономерностей комплексообразования и самоассоциации пятичленных металлациклов методом мультаядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al с использованием двумерных (COSY, HSQC, HMBC, DOSY) методик проведено систематическое исследование 1-этил-3-замещенных алюмоланов (схема 6) в полярных (пиридин, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, хлористый метилен) и неполярных (толуол, циклогексан) растворителях. Как следует из рисунка 3 сигналы углеродных атомов, находящихся в α -положении к атому металла значительно уширены и проявляются в сильнополюной области спектра: $\delta\text{C-2} = 13.6$ м.д. и $\delta\text{C-5} = 5.7$ м.д.

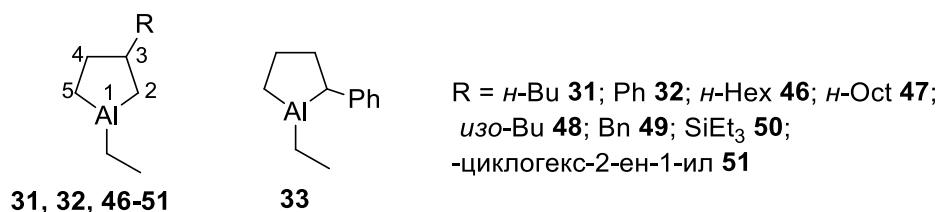


Схема 6

Соответствующие им две пары метиленовых протонов являются диастереотопными и в двумерных COSY и HSQC спектрах проявляются в виде попарно связанных между собой геминальных партнеров.

При этом диастереотопные эффекты между магнитно-неэквивалентными протонами во втором положении значительно больше ($\Delta\delta_{H-2a,b} = 0.98$ м.д.) в отличие от таковых при CH₂-5 ($\Delta\delta_{H-5a,b} = 0.29$ м.д.), что связано с близостью асимметрического центра при C-3. Значительные различия химических сдвигов метиленовых протонов цикла ($\Delta\delta \sim 1.0$ м.д) подтверждают цикличность структуры. В результате нами проведены отнесения всех наблюдаемых ЯМР сигналов атомов циклических АОС. Анализ экспериментальных гомоядерных вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ и $^4J_{HH}$ в спектрах ЯМР 1H , а также теоретический конформационный анализ показал, что 3-замещенный пятичленный алюминакарбоцикл в растворе находится преимущественно в конформации *твист* с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Сигналы метиленовых протонов во втором и пятом положениях цикла не перекрываются с остальными сигналами, так как находятся в сильнополюсной области спектра от $\delta = -0.8 - 0.5$ м.д. (рисунок 4а).

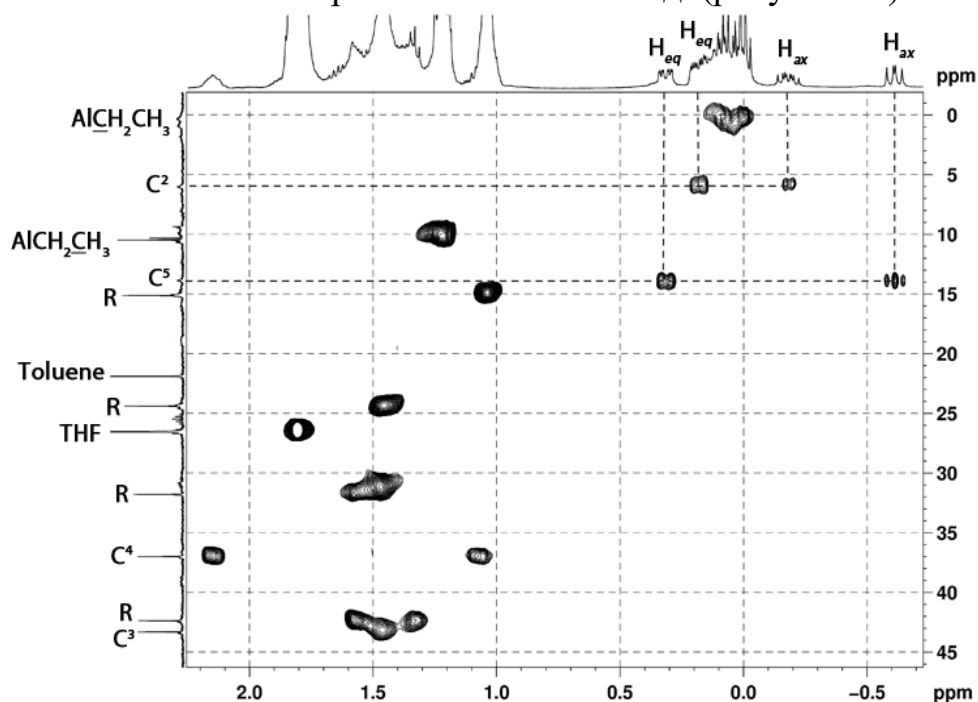


Рисунок 3 – Фрагмент спектра HSQC 1-этил-3-бутилалюминациклопентана **31** в ТГФ-d₈

Сигнал *псевдо*-аксиального протона Н-2 в сильнополюной части спектра при $\delta = -0.72$ м.д., например, для соединения **31**, представляет собой дублет дублетов, где ${}^2J_{HH} = 13.1$ Гц, ${}^3J_{HH} = 10.6$ Гц. Величина 3J свидетельствует о наличии аксиально-аксиального взаимодействия, и, как следствие, о *псевдо*-экваториальном положении бутильного заместителя при С-3 (рисунок 4в). В свою очередь, дублет дублета дублетов при 0.23 м.д., соответствующий *псевдо*-экваториальному протону Н-2 (${}^2J_{HH} = 13.1$ Гц, ${}^3J_{HH} = 5.6$ Гц и ${}^4J_{HH} = 2.1$ Гц) содержит меньшую по значению аксиально-экваториальную константу 3J . Наряду с геминальной и вицинальной константами, мы наблюдали также константу четвертого порядка. Эксперименты по двойному резонансу показали, что она отражает взаимодействие $H_{эКв-2}$ и $H_{эКв-4}$ протонов, имеющих W-расположение (рисунок 4б). Мультиплетный характер сигнала узлового характеристичного протона Н-3, который не перекрывается с сигналами других атомов в случае соединения **46**, подтверждает выводы о конформации алюмолана. В низкотемпературных спектрах ($T = 240$ К) существенных смещений сигналов и изменения их формы не зафиксировано.

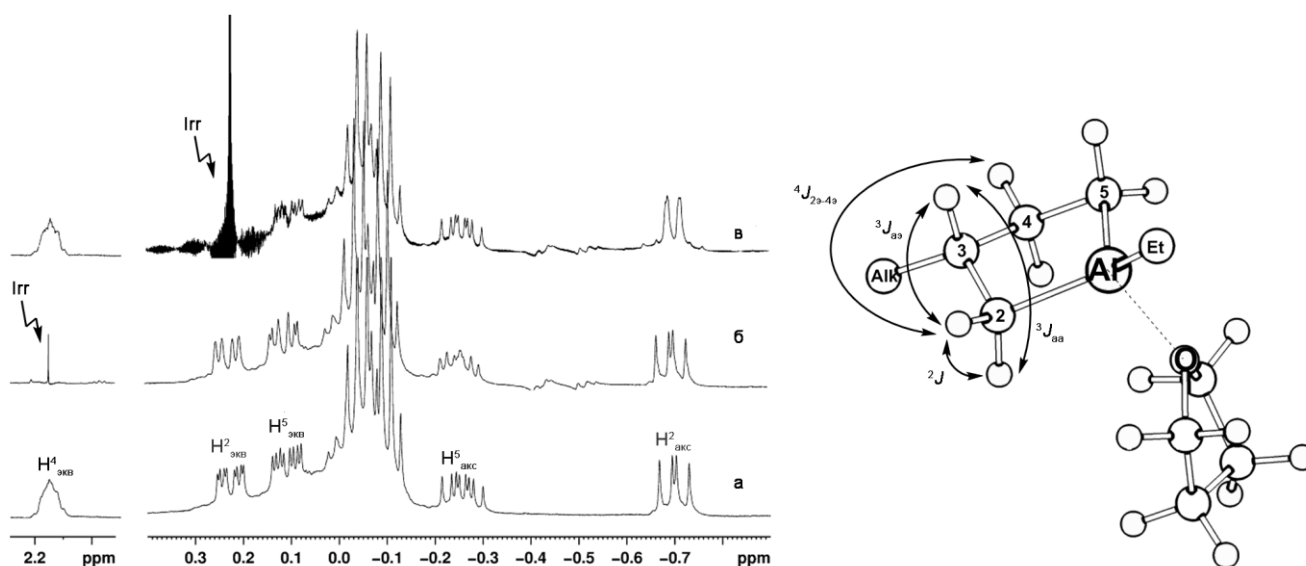


Рисунок 4 – Гомоядерный эксперимент с развязкой по протонам для алюмолана **31** в ТГФ: а) без подавления по протонам; б) подавление при частоте протона $H_{эКв-4}$; в) подавление при частоте протона $H_{эКв-2}$

Преимущественная конформация алюмоланового цикла остается неизменной во всех исследуемых растворителях, о чем свидетельствуют близкие значения констант ${}^3J_{HH}$ и ${}^4J_{HH}$. Химические сдвиги протонов оказались чувствительны к смене растворителя при одинаковой концентрации, например, для алюмолана **31** (рисунок 5).

Очевидно, что это вызвано сольватационными эффектами, обусловленными взаимодействием молекулы электронодонорного растворителя с атомом металла,

характерными для всех АОС. Однако, в случае алюмоланов возможно образование диастереомеров вследствие формирования второго асимметрического центра при атоме металла (схема 7, хиральные конформации с экваториальным заместителем обозначены как δ и λ).

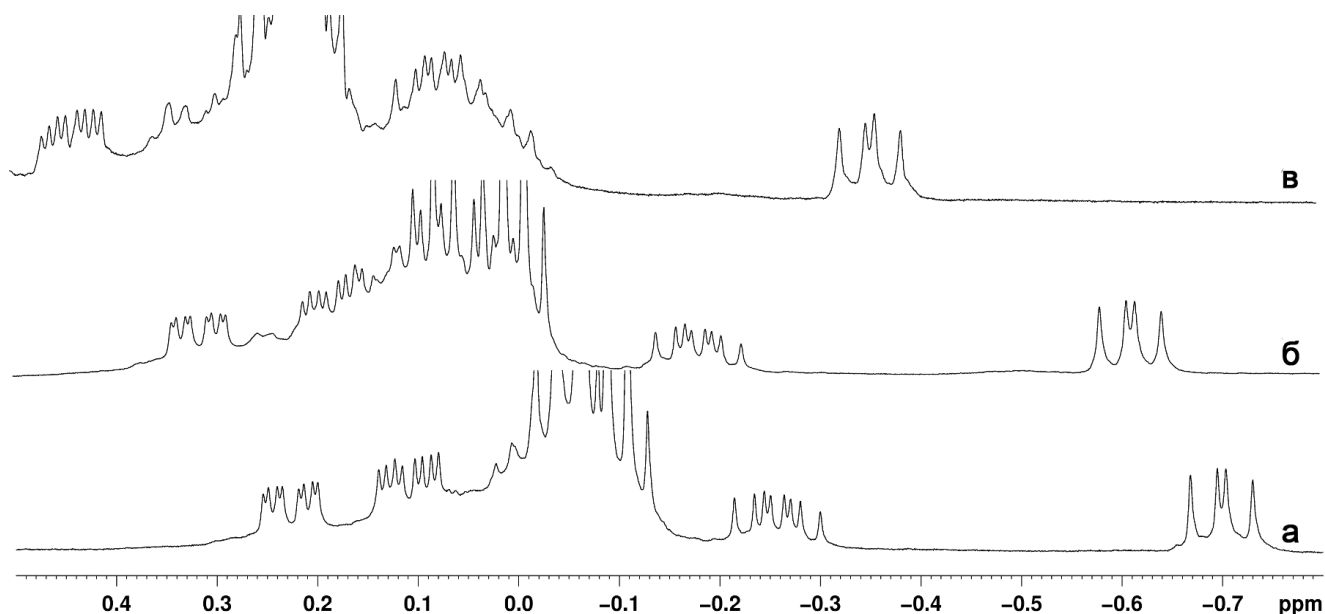


Рисунок 5 – Спектр ЯМР ^1H соединения **31** в а) Et_2O , б) ТГФ- d_8 , в) Py-d_5

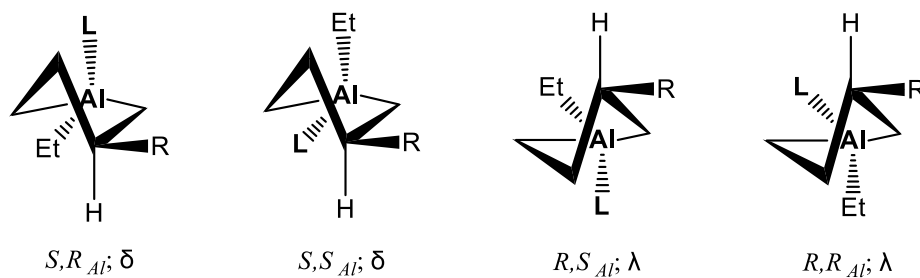


Схема 7

Для оценки относительной стабильности возможных комплексов были проведены расчеты термодинамических параметров реакций комплексообразования с молекулами диэтилового эфира, тетрагидрофурана и пиридина для каждого из возможных изомеров на примере 1,3-диэтилалюмолана **52**. Сравнительный анализ рассчитанных ΔG для комплексов модельного соединения показал, что термодинамическая стабильность комплексов падает в ряду: $\text{АОС} \cdot \text{Py} > \text{АОС} \cdot \text{ТГФ} > \text{АОС} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (таблица 1). Наиболее устойчивым является пиридиновый комплекс, в котором «время жизни» лиганда на атоме металла наибольшее, поэтому ядра протонов при α -углеродных атомах алюминацикла в пиридиновом растворе по сравнению с соответствующими сигналами в эфирном и тетрагидрофурановом растворителях более дезэкранированы (рисунок 5). Закономерно, что только в спектрах ЯМР ^{13}C пиридиновых растворов 1-этил-3-фенил(бутил)алюмоланов нам удалось

зафиксировать сигналы двух диастереомеров. В случае использования других растворителей диастереомеры не наблюдались даже при понижении температуры до 200 К вследствие быстрой эпимеризации стереогенного центра на Al.

Таблица 1 – Расчетные термодинамические параметры реакции комплексообразования алюмоалана **52** с Et₂O, ТГФ и Ру (Т = 298 К)

Комплекс	Конфигурация; конформация	RI-MP2/2//PBE/3ζ		
		ΔH°, кДж/моль	ΔG°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·К)
52 ·Et ₂ O	<i>R,R</i> _{Al} ; λ	-48.9	7.0	-187.4
	<i>R,S</i> _{Al} ; δ	-39.6	11.1	-170.0
	<i>S,R</i> _{Al} ; δ	-49.6	9.3	-197.7
	<i>S,S</i> _{Al} ; λ	-44.3	13.9	-195.0
52 ·ТГФ	<i>R,R</i> _{Al} ; λ	-63.4	0.8	-215.3
	<i>R,S</i> _{Al} ; δ	-56.5	-1.0	-186.2
	<i>S,R</i> _{Al} ; δ	-62.5	-5.6	-190.8
	<i>S,S</i> _{Al} ; λ	-63.2	0.9	-215.0
52 ·Ру	<i>R,R</i> _{Al} ; λ	-82.3	-35.4	-157.2
	<i>R,S</i> _{Al} ; δ	-80.8	-15.9	-217.6
	<i>S,R</i> _{Al} ; δ	-87.9	-25.7	-208.4
	<i>S,S</i> _{Al} ; λ	-85.5	-14.4	-238.3

Конформационная жесткость пятичленного алюминачарбоцикла позволила впервые для циклических АОС определить прямые гетероядерные константы ¹J(¹H–¹³C) по данным двумерных экспериментов без подавления по протонам. Так, значения констант для метиленовых фрагментов в α-положении к атому алюминия варьируются в пределах 108÷116 Гц (таблица 2). Меньшее значение констант по сравнению с таковыми для обычных C^{sp3}–H углерод-водородных связей (~120 Гц) объясняется меньшей электронной плотностью на атомах углерода из-за влияния атома металла. Установлена стереоспецифичность прямых гетероядерных констант при C²H₂, C⁵H₂, где ¹J(¹H_{экв}–¹³C) > ¹J(¹H_{акс}–¹³C), что свидетельствует о существовании стереоэлектронных эффектов внутри алюминачарбоцикла.

Сигналы ЯМР ²⁷Al спектров 1-этил-3-R-замещенных алюмоаланов в ТГФ наблюдаются в области δAl 178-185 м.д., что свидетельствует о наличии

четырёхкоординированного атома алюминия в структуре молекулы.¹⁴ Координационное число 4 также следует предположить для алюмоланов в неполярных средах, например $\delta\text{Al}(\mathbf{31}) = 146.3$ м.д. ($W_{1/2} = 5.8$ кГц) в толуоле.

Таблица 2 – Гетероядерные константы $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ (± 0.4) алюмоланов **31** и **32**

В Герцах

Связь	Сольват			
	31 ·ТГФ	31 ·Et ₂ O	31 ·Py	32 ·ТГФ
C ² –H _{ax}	109.3	108.5	111.7	110.8
C ² –H _{eq}	115.8	116.4	114.8	115.6
C ³ –H	114.0	113.2	115.2	116.8
C ⁴ –H _{ax}	117.8	117.9	114.8	114.0
C ⁴ –H _{eq}	124.2	122.7	124.2	124.2
C ⁵ –H _{ax}	112.3	111.7	111.6	109.2
C ⁵ –H _{eq}	115.8	116.2	116.6	117.2

Отличительной особенностью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C 1-этил-3-R-алюмоланов в толуоле является наличие большого количества сигналов для каждого атома углерода молекулы. Отнесение отдельных групп сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C выполнено на основе двумерных экспериментов, а также с учётом данных, полученных в полярных средах, при этом для всех эндоциклических углеродных атомов наблюдается значительный разброс химических сдвигов (более 2.0 м.д.) для каждой группы сигналов (рисунок 6а, 6б). При повышении температуры до 333 К спектр упрощается за счёт коалесценции ряда сигналов (рисунок 6в), а при добавлении избытка ТГФ данный спектр трансформируется до описанного ранее спектра (рисунок 3) вследствие полного разрушения самоассоциатов. По аналогии с ациклическими алкилаланами с учетом данных спектроскопии ЯМР ^{27}Al сделан вывод об образовании димерных форм алюмоланов в неполярных растворителях. В данном случае в связи с наложением сигналов строгая идентификация структуры цикла с помощью спектроскопии ЯМР затруднена, поэтому нами была проведена квантовохимическая оценка термодинамических и активационных параметров реакции димеризации алюмоланов на примере 1,3-диэтилалюмолана.

В результате, были рассчитаны все возможные 284 структуры изомеров с учетом конфигурационной и конформационной изомерии, из которых 20

¹⁴ Benn, R. High-Resolution Metal NMR Spectroscopy of Organometallic Compounds / R. Benn, A. Ruffinska // Angew. Chem. Int. Ed. – 1986. – V. 25. – P. 861-881.

димерных форм могут быть стабильны при комнатной температуре ($\Delta G \leq 0$). Две наиболее энергетически выгодные структуры представлены на рисунке 7. Как следует из полученных теоретических данных, при комнатной температуре преимущественно должны существовать стереоизомеры димеров, в которых мостиковые связи формируются с участием связей металл – углерод пятичленного цикла, в то время как продукты димеризации с участием этильной группы при атоме алюминия не реализуются.

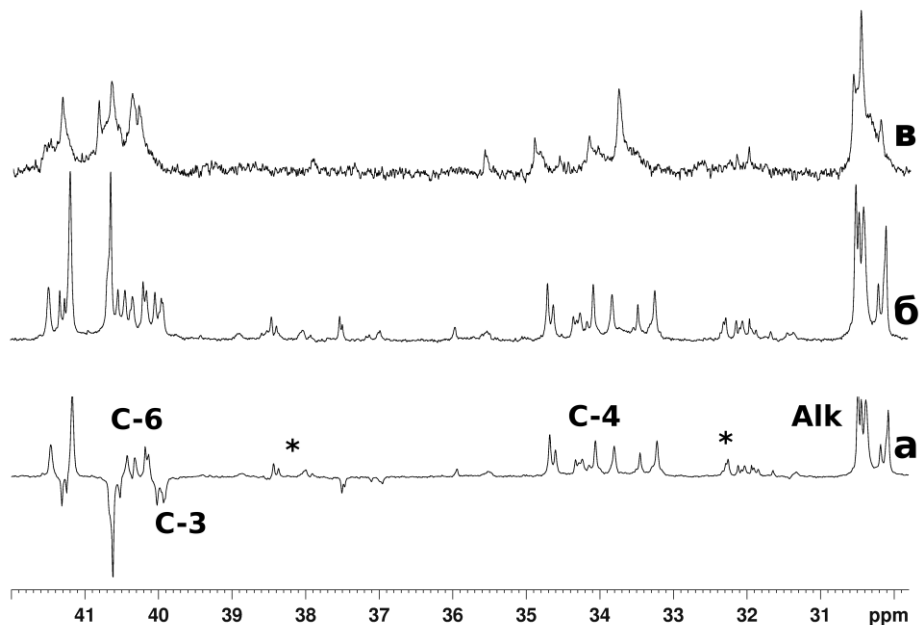


Рисунок 6 – Спектры ЯМР ^{13}C 1-этил-3-бутилалюмолана **31** в толуоле (50% АОС): а) при $T = 298\text{ K}$ (dept 135); б) при $T = 298\text{ K}$; в) при $T = 333\text{ K}$ (символом * обозначены минорные продукты карбалюминирования)

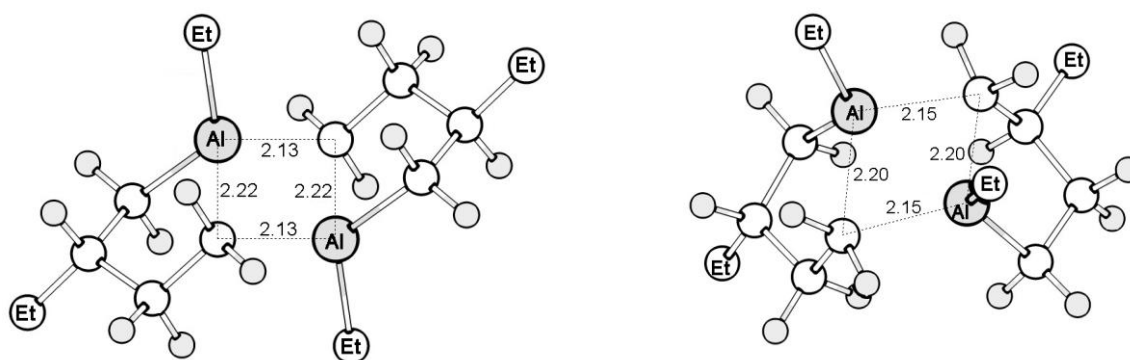


Рисунок 7 – Оптимизированные структуры двух наиболее энергетически выгодных димеров 1,3-диэтилалюмолана $\text{anti-SR-}\delta\lambda$ ($\Delta G = -34.3\text{ кДж/моль}$) и $\text{SAIRAISS-}\delta\delta$ ($\Delta G = -30.1\text{ кДж/моль}$)

Анализ геометрических параметров оптимизированных структур димерных форм показал, что ковалентные связи цикла $\text{Al-C}_{\text{цикл}}$ в составе димера увеличены по сравнению с мономерной формой (2.00 Å) и варьируются в пределах $2.20\text{--}2.23$

Å. Одновременно с этим остальные две связи алюминий-углерод металацикла укорачиваются до 1.98 Å (рисунок 7). Образующиеся связи в димерах алюмоланов, по аналогии с алюмолами (по данным РСА экспериментов¹⁵) и AlMe_3 (по новым данным электронной спектроскопии¹⁶) следует интерпретировать в рамках мультицентрового связывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено квантовохимическое моделирование возможных маршрутов «теневых» для спектроскопии ЯМР стадий реакции циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 , катализируемой Cr_2ZrCl_2 , на DFT уровне. В результате предложен теоретически обоснованный механизм данной реакции, что создает основу для дальнейшего моделирования процессов циклометаллирования с участием различных комплексов переходных металлов. Выявлены причины наблюдаемой зависимости региоселективности реакции каталитического циклоалюминирования от природы α -олефина. Проведен систематический анализ ряда 1-этил-3-*R*-замещенных алюмоланов ($R = n\text{-Bu}$, $n\text{-Hex}$, $n\text{-Oct}$, *изо*- Bu , Ph , Bn , SiMe_3 , SiEt_3 , циклогекс-2-ен-1-ил) и 1-этил-2-фенилалюмолана в полярных (Et_2O , ТГФ, пиридин, CH_2Cl_2) и неполярных (толуол, циклогексан) растворителях методом мультядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al . В неполярных растворах исследуемых алюмоланов при комнатной температуре преобладают димерные формы, образующиеся по циклическим $\text{Al-C}^2\text{H}_2$, $\text{Al-C}^5\text{H}_2$ связям. В полярных растворителях образуются сольваты, для которых определена доминирующая конформация и измерены прямые гетероядерные константы $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ пятичленного цикла, а также проведена оценка относительной термодинамической стабильности сольватов, образующихся в пиридине, тетрагидрофуране и диэтиловом эфире.

Полученные теоретические данные способствуют более глубокому пониманию механизмов трансформации непредельных углеводородов под действием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и металлокомплексов. Разработанные ЯМР-спектральные критерии идентификации алюмоланов могут быть использованы в структурном анализе циклических элементоорганических соединений.

¹⁵ Wasano, T. Synthesis, structure and reactivity of a 1-bromoalumole / T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 8148-8150.

¹⁶ Stammer, H.-G. Trimethylaluminum: Bonding by Charge and Current Topology / H.-G. Stammer, S. Blomeyer, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 13816-13820.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан теоретически обоснованный механизм реакции циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 на основе сравнения термодинамических и активационных параметров альтернативных маршрутов реакции, рассчитанных с помощью квантовохимических методов PBE/3 ζ и M06-2X/cc-pVDZ:

а) Установлено, что лигандный обмен между Cr_2ZrCl_2 и AlEt_3 происходит с участием обоих атомов хлора с образованием комплексов Cr_2ZrEtCl и Cr_2ZrEt_2 . Последний, вследствие β -гидридного переноса, способен трансформироваться в цирконациклопропан, являющийся предшественником пятичленных биметаллических Zr, Al-комплексов $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$, $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ и бициркониевого интермедиата $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cr}_2]$. Показано, что цирконациклопропан находится в равновесии с перечисленными комплексами и проявляет наибольшую активность на стадии внедрения олефина по связи Zr-C.

б) Показано, что ключевыми интермедиатами реакции являются замещенные цирконациклопентаны, образующиеся при взаимодействии цирконациклопропана с олефинами. Соответствующие алюмоланы формируются в результате Zr $\rightarrow$ Al трансметаллирования. Процесс трансметаллирования в рассмотренных циклических пятичленных системах включает несколько элементарных стадий и проходит через образование ациклического 2-замещённого диалюминабутана.

в) Высокая региоселективность образования 1-этил-3-замещенных алюмоланов в случае алифатических олефинов в реакции каталитического циклоалюминирования обусловлена относительно меньшим энергетическим барьером образования интермедиата 3-метилцирконациклопентана ($\Delta G^\ddagger \sim 10.0$ кДж/моль).

2. Установлено, что для 3-замещенных пятичленных алюминакарбоциклов характерно смещение сигналов углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C , расположенных в α -положении к атому алюминия, в слабое поле на ~ 6 м.д. относительно $\delta(\text{Al}\text{C}\text{H}_2\text{CH}_3) \sim 0$ м.д. в этиленовом фрагменте. Наблюдаемый значительный диастереотопный эффект ($\Delta\delta \sim 1.0$ м.д.) для метиленовых протонов при C-2 атоме металлацикла является подтверждением цикличности структуры.

3. Показано, что в полярных растворителях происходит быстрая в шкале времени ЯМР эписмеризация хирального центра при атоме металла алюмоланов в результате динамических процессов диссоциации и сольватации. Найдено, что

термодинамическая устойчивость комплексов уменьшается в ряду алюмолан·Ру > алюмолан·ТГФ > алюмолан·Et₂O. Экспериментально установлено на основе вицинальных констант спин-спинового взаимодействия протонов метallaциклов, что преимущественной конформацией 1-этил-3- Alk(Ph)-замещенных алюмоланов в полярных растворителях является *твист*-форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении.

4. Найдено, что атомы углерода C-2, C-5 и C-4 пятичленного алюминакарбоцикла обладают пониженной s-электронной плотностью вследствие влияния атома алюминия, о чем свидетельствуют уменьшенные значения гетероядерных констант $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \approx 108-116$ Гц по сравнению с обычными углеводородами.

5. С помощью мультиядерной ^1H , ^{13}C , ^{27}Al ЯМР спектроскопии показано, что в неполярных растворителях алюмоланы существуют в виде равновесной смеси изомерных димерных форм, которые находятся в быстром в шкале времени ЯМР обмене с мономером. Мономеры ассоциируются преимущественно по Al-C циклическим связям, образуя димеры с мультицентровым характером связывания между Al, Al', C_{цикл}, C'_{цикл} метallaциклов.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Tyumkina, T. V. Structure and conformations of 2-substituted and 3-substituted alumolanes in polar solvents: a direct NMR observation / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2016. – V. 54. – P. 62-74.
2. Tyumkina, T. V. Mechanistic aspects of chemo- and regioselectivity in Cp₂ZrCl₂-catalyzed alkene cycloalumination by AlEt₃ / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, R. J. Whitby, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – V. 822. – P. 135-143.
3. Tyumkina, T. V. Self-association processes of substituted alumolanes in non-polar solvents / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 867. – P. 170-182.
4. Tyumkina, T. V. Mechanism of Cp₂ZrCl₂-catalyzed olefin cycloalumination with AlEt₃: quantum chemical approach / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, S. G. Karchevsky, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Organometallics. – 2018. – V. 37. – P. 2406-2418.
5. **Исламов, Д. Н.** Квантовохимическое исследование взаимодействия олефина с каталитически активными центрами реакции циклоалюминирования,

- катализируемой Cr_2ZrCl_2 / **Д. Н. Исламов**, Т. В. Тюмкина, Л. В. Парфенова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // II Всероссийская Молодежная конференция «Успехи химической физики»: сб. тезисов докладов. Черноголовка, 2013. – С. 54.
6. **Islamov, D. N.** Quantum chemical study on regioselectivity of catalytic alkene cycloalumination / **D. N. Islamov**, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // International symposium «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis»: book of abstracts. Moscow, 2013. – P. 102.
 7. **Исламов, Д. Н.** Механизм образования бициркониевого интермедиата в реакции циклоалюминирования олефинов, катализируемой цирконоцендихлоридом / **Д. Н. Исламов**, Т. В. Тюмкина, Л. В. Парфенова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Международная конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014»: сб. тезисов докладов. Москва, 2014. – С. 138.
 8. Тюмкина, Т. В. DFT исследование путей образования ключевых интермедиатов реакции каталитического циклоалюминирования алкенов / Т. В. Тюмкина, **Д. Н. Исламов**, Л. В. Парфенова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сб. тезисов докладов. Новосибирск, 2014. – С. 221.
 9. **Исламов, Д. Н.** Механизм образования минорных продуктов в реакции каталитического циклоалюминирования стирола / **Д. Н. Исламов**, Т. В. Тюмкина, Л. В. Парфенова, Л. О. Хафизова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // V Научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2015»: сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2015. – С. 54.
 10. Тюмкина, Т. В. ЯМР спектроскопия пятичленных металациклов / Т. В. Тюмкина, **Д. Н. Исламов**, Л. М. Халилов // VI Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»: сб. тезисов докладов. Казань, 2015. – С. 71.
 11. Идрисова, С. М. Особенности самоассоциации 2 и 3-фенилалюминациклопентенов по спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР в неполярных растворителях / С. М. Идрисова, **Д. Н. Исламов**, Т. В. Тюмкина, Л. М. Халилов // VI Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»: сб. тезисов докладов. Казань, 2015. – С. 117-118.
 12. Tyumkina, T. V. Mechanisms of Zirconocene Catalyst Activation in Ziegler-Natta Type Processes / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // The 4th EMN (Energy Materials and Nanotechnology) Meeting on Computation and Theory: book of abstracts. San Sebastian, Spain, 2018. – P. 44.