Председателю диссертационного совета Д 002.198.02 при УФИЦ РАН д.х.н., проф. Хурсану С.Л.

Заключение экспертной комиссии диссертационного совета Д.002.198.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Председатель комиссии** — д.х.н., доц. Сабиров Денис Шамилевич Члены комиссии:

д.х.н., проф. РАН Рамазанов Ильфир Рифович д.х.н., доц. Григорьева Нелля Геннадьевна

Комиссия диссертационного совета Д 002.198.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника лаборатории молекулярного дизайна и скрининга веществ кандидатов для биологического фарминдустрии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального учреждения Уфимского федерального государственного бюджетного научного исследовательского центра Российской академии наук Исламова Дениса Насимовича на тему «Реакция циклоалюминирования α-олефинов с помощью Et<sub>3</sub>Al, катализируемая Ср₂ZrCl₂: квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1,3дизамещенных алюмоланов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, пришла к следующему заключению:

# 1. Актуальность темы

Каталитические системы на основе комплексов металлов четвертой группы периодической системы химических элементов (Ti, Zr, Hf) в сочетании с алюминийорганическими соединениями (AOC) широко используются в органическом синтезе для формирования углерод-водородной, углерод-углеродной и металл-углеродной связей через образование металлорганических 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 а-олефинов с помощью AlEt<sub>3</sub>, катализируемая Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, поскольку она позволяет в мягких условиях с высокой региоселективностью получать уникальный класс алюминакарбоциклов — 1-этил-3Rзамещенные 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, 1,4фосфоланов, бороланов бутандиолов, гетероциклов, замещенных др. Шиклометаллирование 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 металлорганической химии.

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

Личный вклад Исламова Д.Н. состоит в поиске и анализе литературных данных по теме диссертации, выборе метода квантовохимических расчетов, проведении расчетов и ЯМР экспериментов, проведении работы по обработке и обобщению результатов исследования, подготовке отчетов и материалов к публикации по теме выполненной работы. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, полученные с помощью квантовохимических и экспериментальных методов исследования.

# 3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность представленных результатов подтверждается современными методами структурных и квантовохимических исследований. Расчеты осуществлялись с использованием метода М06-2X/cc-pVDZ-PP (для атома циркония)//cc-pVDZ (для других атомов), как наиболее адекватного подхода для моделирования реакций с участием комплексов циркония. В соответствии с поставленными целями и задачами были

использованы методы одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>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.

# 4. Научная новизна и практическая значимость

На основе расчетных данных, полученных с использованием DFT методов, предложен детализированный теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью AlEt<sub>3</sub>, катализируемой Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. 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 (R = n-Bu, n-Hex, n-Oct, i-Bu, Ph, Bn, SiEt<sub>3</sub>, циклогекс-2-ен-1-ил) в полярных растворителях (Et<sub>2</sub>O, ТГФ, пиридин, хлористый метилен) на основе систематического анализа спектральных <sup>1</sup>H.  $^{13}C$ <sup>27</sup>Al. Определена И преимущественная конформация ЯМР данных металлакарбоцикла как *твист* форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Установлена стереоспецифичность гетероядерных  $J(^{13}\text{C}-^{1}\text{H})$  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 мультиядерной спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов показана возможность образования димеров с участием циклических Al-C связей.

# 5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты диссертационного исследования полностью отражены в 12 публикациях, в том числе 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базы данных Web of Science и Scopus. Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

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.
- 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.
- Tyumkina, T. V. Mechanism of Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-catalyzed olefin cycloalumination with AlEt<sub>3</sub>: 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.

# 6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, а именно пунктам:

- 1 Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений. Квантово-химические исследования элементарного акта химических превращений;
- 2 Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования.

### 7. Ценность научных работ соискателя

Изучение стадий лигандного обмена между катализатором и алюминийорганическим соединением,  $\beta$ - С-Н активации, переметаллирования атома переходного металла на непереходный 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 металлакомплексов.

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 металлакарбоциклов и могут быть применены в структурном анализе циклических элементоорганических соединений.

# 8. Научная зрелость соискателя

Исламов Денис Насимович в ходе выполнения диссертационной работы проявил себя высококвалифицированным специалистом, способным самостоятельно ставить задачи исследования и эффективно их решать. Инициативность, широкий кругозор и упорство в достижении целей позволили ему выполнить большую, содержательную и сложную в методическом плане диссертационную работу. Исламов Д.Н. является зрелым, компетентным специалистом, владеющим необходимыми навыками практической и научной деятельности, по своей квалификации заслуживающим степени кандидата химических наук.

# 9. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 96.22 % (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

# **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $Et_3Al$ , катализируемая  $Cp_2ZrCl_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов — 1,3-дизамещенных алюмоланов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 — Кинетика и катализ, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14

29; тел.: +7 (495) 955-42-01; сайт: http://www.ips.ac.ru; e-mail: director@ips.ac.ru; директор ИНХС РАН: д.х.н., чл.-корр. РАН, проф. РАН Максимов Антон Львович.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., доц. Сабиров Д.Ш.

Члены комиссии:

д.х.н., проф. РАН Рамазанов И.Р. д.х.н., доц. Григорьева Н.Г.

« » <u>шарго</u> 2021 г.

#### Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Исламова Дениса Насимовича, выполненной на тему: «Реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $Et_3Al$ , катализируемая  $Cp_2ZrCl_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов — 1,3-дизамещенных алюмолано» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.15 — Кинетика и катализ.

Экспертная комиссия в составе д.х.н., доц. Сабирова Д.Ш., д.х.н., проф. РАН Рамазанова И.Р., д.х.н., доц. Григорьевой Н.Г. рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

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

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 3.61 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них.

Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений  $3.61\,\%$  допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Исламова Дениса Насимовича, выполненная на тему: «Реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $Et_3Al$ , катализируемая  $Cp_2ZrCl_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов — 1,3-дизамещенных алюмоланов» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 — Кинетика и катализ может считаться полностью оригинальной работой.

**Приложение:** Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $Et_3Al$ , катализируемая  $Cp_2ZrCl_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов — 1,3-дизамещенных алюмоланов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.15 — Кинетика и катализ (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

- 1. Источники № 4, 5, 6, 8, 9, 15, 20 содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.
- 2. Источники № 4 ссылки на публикации автора диссертации.
- 3. Источники № 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21 являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленными по ГОСТ.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., доц. Сабиров Д.Ш.

Члены комиссии:

д.х.н., проф. РАН Рамазанов И.Р. д.х.н., доц. Григорьева Н.Г.

Председатель диссертационного совета Д 002 198 02

д.х.н., проф. Хурсану

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.198.02,

к.х.н. Цыпышева И.П.

«<u>Д</u>» шары 2021 г.

Speccest



# Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: <u>dissovetioh@anrb.ru</u> / ID: 6855117 Проверяющий: (<u>dissovetioh@anrb.ru</u> / ID: 6855117)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - http://users.antiplagiat.ru

# ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 21 Начало загрузки: 17.03.2021 12:48:48 Длительность загрузки: 00:01:02 Имя исходного файла: 2021\_1\_IslamovDN\_disser.pdf Название документа: 2021\_1\_IslamovDN\_disser Размер текста: 1 кБ Символов в тексте: 292331 Слов в тексте: 32005

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 17.03.2021 12:49:53
Длительность проверки: 00:00:05
Комментарии: не указано
Поиск перефразирований: да
Модули поиска: Цитирование, Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

Число предложений: 3000

3,61%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

цитирования

0,17%

оригинальность

96,22%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа. Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации. Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа. Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа. Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

Nº	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	0,53%	https://esu.citis.ru/ikrbs/HATQPJB7K8JS2OBBVLVKUUWF	https://esu.citis.ru	20 Map 2018	Интернет
[02]	0,03%	Ab initio study of AlBu i 3 self-association	https://doi.org	11 Мая 2018	Интернет
[03]	0,39%	Полный текст	https://istina.msu.ru	13 Фев 2018	Интернет
[04]	0,54%	http://kpfu.ru/portal/docs/F1244658516/Tezisy.sbornik.2015.pdf	http://kpfu.ru	29 Ноя 2016	Интернет
[05]	0%	https://istina.msu.ru/media/publications/article/544/432/19083782/Tezisy.sbornik.2015	https://istina.msu.ru	06 Фев 2019	Интернет
[06]	0,4%	Скачать	https://ipc-ras.ru	26 Окт 2017	Интернет
[07]	0,19%	http://cmr.spbu.ru/wp-content/uploads/Booklets/MR_laboratories_in_Russia_2015-20	http://cmr.spbu.ru	15 Сен 2018	Интернет
[80]	0%	ЛАБОРАТОРИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В РОССИИ - PDF	https://docplayer.ru	15 Фев 2019	Интернет
[09]	0%	ЛАБОРАТОРИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В РОССИИ - PDF	https://docplayer.ru	31 Map 2019	Интернет
[10]	0,19%	Density functional studies of transition metal catalyzed reactions [Elektronische Ressou	https://d-nb.info	15 Авг 2019	Интернет
[11]	0,19%	Новые кремний-, германий- и оловоорганические аналоги алкенов, карбенов и к	http://fizmathim.com	29 Апр 2017	Интернет
[12]	0,16%	Khalilov L.M   ИСТИНА - Интеллектуальная Система Тематического Исследовани	https://istina.msu.ru	03 Янв 2021	Интернет
[13]	0,08%	https://esu.citis.ru/dissertation/3Cwm000KB2qy15JGqA2cLb00	https://esu.citis.ru	21 Map 2018	Интернет
[14]	0,27%	Участники конференции	http://butlerov.com	11 Янв 2017	Интернет
[15]	0,13%	https://esu.citis.ru/dissertation/34xgG00KFNn415JHAk2cLb00	https://esu.citis.ru	20 Map 2018	Интернет
[16]	0,14%	ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ НА КЛАСТЕРНЫХ С	https://docplayer.ru	31 Янв 2019	Интернет
[17]	0,17%	Диссертация на тему «Каталитическая деоксигенация жирных кислот, получаемы	https://dissercat.com	11 Мая 2020	Интернет
[18]	0%	Диссертация на тему «Каталитическая деоксигенация жирных кислот, получаемы	https://dissercat.com	11 Мая 2020	Интернет

[19]	0,08%	https://disser.spbu.ru/files/disser2/disser/LT3y3Ys10X.pdf	https://disser.spbu.ru	17 Мая 2020	Интернет
[20]	0,17%	не указано	не указано	раньше 2011	Цитирование
[21]	0,1%	Items where Author is "Canty, AJ" - Library Open Repository	http://eprints.utas.edu.au	06 Янв 2017	Интернет