

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Д.Н. Исламова «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемая Cp_2ZrCl_2 : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1,3-дизамещенных алюмоланов», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Важное значение металлоценовых циркониевых комплексов в сочетании с алюминийорганическими производными в органическом синтезе обусловлено способностью таких систем к эффективному катализу процессов карбо-, гидро и циклометаллирования алканов и алкинов с образованием низкомолекулярных алюминийорганических соединений. В этой связи рецензируемая диссертационная работа, посвященная квантовохимическому изучению механизма циклометаллирования α -олефинов триалкилаланами в условиях катализа Cp_2ZrCl_2 , является важным и актуальным исследованием.

Основными итогами рассматриваемой работы можно считать предложенную в рамках расчетных DFT-приближений концепцию механизма каталитического циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемого Cp_2ZrCl_2 . Показано, что ключевыми интермедиатами данного процесса являются замещенные цирконацикlopентаны, которые далее переметаллируются до соответствующих алюмоланов. Данное превращение включает несколько элементарных стадий и протекает через формирование ациклического диалюмина-бутана. При этом высокая региоселективность образования замещенных алюмоланов обусловлена меньшим энергетическим барьером образования интермедиата: 3-метилцирконацикlopентана.

Особый интерес представляют результаты изучения структуры и конформационной предпочтительности, а также сольватационных эффектов и самоассоциации 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов – продуктов каталитического циклоалюминирования – по данным мультиядерной спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов. Показано, что в полярном растворителе имеет место быстрая в шкале времен ЯМР эпимеризация хирального центра при атоме алюминия в результате диссоциации и сольватации. Установлено также, что наибольшей термодинамической устойчивостью отличается комплекс в растворе пиридина. Выявлено, что в неполярных растворителях алюмоланы существуют в виде равновесной смеси димерных форм, пребывающих в быстром в шкале времен ЯМР обменном взаимодействии с мономером.

Полученные соискателем результаты имеют важное значение не только для формирования глубинных представлений о теории каталитического циклоалюминирования, но и обладают практической значимостью, связанной с разработкой новых критериев структурного анализа пятичленных алюминийсодержащих карбациклов в полярных и неполярных средах.

Следует также отметить весьма представительный список публикаций в высокорейтинговых журналах, отражающих основное содержание диссертации.

В целом диссертационная работа Д.Н. Исламова может рассматриваться как многоплановое и законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Основные замечания по автореферату сводятся к следующему:

1. Арсенал использованных автором расчетных методов включает PBE/3 ζ , RI-MP2/2//PBE/3 ζ (ПРИРОДА-06), M06-2X/cc-pVDZ и M06-2X/cc-pVDZ-PP (Gaussian 09). Очевидно, разные объекты требовали использования различных расчетных приближений. Однако, за исключением релятивистского базиса Даннинга cc-pVDZ-PP, необходимого для анализа циркониевых производных, обоснование выбора конкретного метода для решения магистральных задач исследования остается «за кадром»; автор ограничился лишь кратким перечнем расчетных приближений на с. 6.
2. На с. 13 авторефера отмечается, что для полного прохождения стадий замещения атомов хлора этильными группами и формирования каталитически активного комплекса **12** «необходимым условием является наличие неполярной среды». В подтверждение этого приводятся данные эксперимента о наибольших выходах продуктов циклоалюминирования в толуоле или гексане. Однако остается неясным, учитывалось ли влияние среды (в рамках континуального либо кластерного подходов) при построении энергетического профиля наиболее предпочтительного маршрута циклоалюминирования пропена (рис. 1)?
3. Обсуждая конформационное поведение замещенных алюмоланов, автор, опираясь на данные ЯМР и результаты теоретического конформационного анализа (сс. 16-17), приходит к выводу о том, что «преимущественная конформация алюмоланового цикла (*твист с псевдо-аксиальной ориентацией заместителя в третьем положении*) «остается неизменной во всех исследуемых растворителях». Здесь возникает сразу несколько вопросов:
 - а). Это утверждение действительно касается всех растворителей? Или только полярных, как говорится в выводе 3?
 - б). Можно ли утверждать, что атом алюминия в отдельных случаях сохраняет тригональную конфигурацию, как показано на рис. 4, с. 17 или он всегда является тетраэдрическим как в полярных, так и в неполярных средах (соответственно за счет эпимеризации и димеризации)?
 - в) Очевидно, процесс эпимеризации в полярных растворителях проходит безбарьерно. Это приводит к структурам с различной относительной стабильностью (схема 7, табл. 1). Вопрос: возможно ли существование между ними конформационного равновесия? Ведь это не противоречит данным ЯМР: такие процессы могут реально проходить при обычных температурах и характеризоваться малой заселенностью альтернативных конформеров. Или мы всегда имеем дело с конформационно «несгибаемой» структурой, которая «никогда и никуда»? Очень жаль, что в рамках декларируемого теоретического конформационного анализа автор не счел возможным проверить такой вариант хотя бы на примере соответствующего пиридинового комплекса алюмолана **52**.

г) Остается открытым и вопрос о возможности аналогичных конформационных превращений алюмоланов в димерной форме (в случае неполярных растворителей).

Сказанное не умаляет значимости полученных результатов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемая Cr_2ZrCl_2 : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1,3-дизамещенных алюмоланов» является научно-квалификационным исследованием, в рамках которой получены ценные в теоретическом и прикладном аспекте научные результаты. В частности, впервые представлен теоретически обоснованный механизм каталитического циклоалюминирования α -олефинов. Данное исследование выполнено на современном экспериментальном и теоретическом уровнях. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Исламов Денис Насимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Кузнецов Валерий Владимирович, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры физики Уфимского государственного авиационного технического университета.

E-mail: kuzmaggy@mail.ru; тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет»;

450008, РБ, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12; тел.: + 7 (347) 273-79-65,

e-mail: office@ugatu.su, адрес официального сайта организации: www.ugatu.su.

«Я, Кузнецов Валерий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.»

