

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Исламова Дениса Насимовича «Реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  катализируемая  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов- 1,3-дизамещенных алюмоланов» представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

В Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН успешно ведутся работы по изучению механизмов реакций каталитического циклоалюминирования алкенов и ацетиленов. Наиболее актуальными методами исследования механизмов реакций и структуры полученных продуктов является симбиоз методов квантовохимических расчётов и современных методик ЯМР экспериментов. Диссертационная работа Исламова Д.Н. как раз и посвящена исследованию механизма реакции циклопропанирования  $\alpha$ -олефинов триалкилаланами катализируемой  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  методами квантовохимических расчётов на DFT уровне и установления структуры целевых продуктов реакции 1-этил-3-R замещённых алюмоланов. Автором лично сделан обоснованный выбор метода квантовохимических расчётов, проведены расчёты и ЯМР эксперименты с использованием мультитядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , в результате чего найдено несколько ЯМР критериев для 3-замещённых пятичленных алюминакарбоциклов. Проведённые Исламовым Д.Н. квантовохимические расчёты позволили установить стадии возможных маршрутов реакций циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов триалкилалюминием, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Таким образом, установлено что, ключевыми интермедиатами реакции являются замещённые цирконоциклопентаны, образующиеся при взаимодействии цирконациклопропана с  $\alpha$ -олефинами. А соответствующие алюмоланы формируются в результате Zr-Al трансметаллирования. По данным мультитядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  найдены эффекты сольватации и самоассоциации в неполярных средах 1-этил-3-R замещённых алюмоланов, продуктов каталитического циклоалюминирования. Также по данным

спектроскопии ЯМР установлена структура исследованных соединений и показан сдвиг конформационного равновесия цикланов и найдено несколько критериев для 3-замещенных пятичленных алюмокарбоцикланов. Найдено что для этих соединений характерно смещение сигналов углеродных атомов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , расположенных в  $\alpha$ -положении к атому алюминия, в слабое поле на 5-6 мд. относительно  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  в этиленовом фрагменте. А также наблюдается значительный диастереотопный эффект больше 1.0 мд. для метиленовых протонов при С-2 атоме металлацикла, являющимся подтверждением цикличности структуры. Ещё один критерий найденный из спектров ЯМР значительное уменьшение прямых углерод-протоновых констант ССВ до 108-116 Гц. (по сравнению в углеводородах  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125$  Гц.) для углеродных атомов С-2; С-5; С-4 пятичленного алюмокарбоцикла, что связано с пониженной S-электронной плотностью указанных атомов углерода.

Таким образом разработан теоретически обоснованный и экспериментально установленный механизм реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с помощью квантовохимических методов расчёта и мультядерной спектроскопии ЯМР.

Замечаний по автореферату нет.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Исламова Дениса Насимовича «Реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  катализируемая  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов- 1,3-дизамещенных алюмоланов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой с помощью квантовохимических методов и ЯМР экспериментов решены задачи, важные для понимания механизмов химических превращений алюмоорганических соединений и развития методов исследования строения металлорганических соединений. Выводы, сделанные в автореферате, полностью отражают суть выполненной работы. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней,

утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Исламов Денис Насимович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Спирихин Леонид Васильевич, кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник (02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии УФИЦ РАН.

450054, г. Уфа, проспект Октября 71.

E-mail: [spectr@anrb.ru](mailto:spectr@anrb.ru).

Телефон: +7(347)2356119

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

450054, г. Уфа, пр. Октября, 71.

Телефон 8(347)2356066.

E-mail: [chemorg@anrb.ru](mailto:chemorg@anrb.ru).

Сайт: [www.chem.anrb.ru](http://www.chem.anrb.ru).

25.05.2021

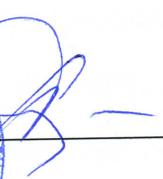
 Спирихин Л.В.

*Я, Спирихин Леонид Васильевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.*

Подпись Спирихина Л.В. заверяю  
учёный секретарь УФИХ УФИЦ РАН д.х.н.,

25.05.2021



 Гималова Ф.А.