О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования α-олефинов с помощью Et_3Al, катализируемая Cp_2ZrCl_2: квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1,3-дизамещенных алюмоланов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Реакции с участием алюминийорганических соединений (АОС) и катализаторов на основе комплексов переходных металлов IV группы периодической системы химических элементов (Ti, Zr, Hf) имеют широкое применение как в крупнотоннажных процессах (таких как полимеризация олефинов), так и в процессах тонкого органического синтеза. Одной из ключевых стадий данных процессов является циклоалюминирования α-олефинов. Несмотря на широкое использование систем «АОС–[комплекс металла]» в каталитических процессах, на настоящий момент остаются недостаточно изученными как механизмы протекания отдельных стадий, так и структурные особенности ключевых участников процесса – замещенных циклоалюмоланов – в зависимости от природы заместителей и реакционной среды. В этой связи, тема работы Исламова Д. Н., безусловно, является **актуальной**.

Целью диссертационной работы Исламова Д. Н. является квантовохимическое исследование механизма реакции циклометаллирования α-олефинов триалкилаланами, катализируемой Cp2ZrCl2, на DFT уровне и установление ЯМР спектральных критериев идентификации структуры целевых продуктов реакции – 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов.

Структура и содержание диссертации. Текст диссертации (включая приложения) изложен на 187 страницах машинописного текста и содержит 19 таблиц, 33 схемы и 39 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 242 наименования, и приложений. Материалы диссертации изложены в виде 4 статей (все публикации в журналах из списка ВАК) и тезисов 8 докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

Литературный обзор диссертационной работы посвящен ЯМР спектроскопии насыщенных пятичленных металлакарбоциклов непереходных металлов. В рамках литературного обзора автором проанализированы и систематизированы имеющиеся данные об использовании различных видов ЯМР-спектроскопии для исследования металлорганических соединений элементов III группы (Al, Ga, In, Tl), а также элементоорганических соединений на основе олова, свинца и висмута. На основе анализа имеющейся информации автором было сделано заключение о возможностях применения методов ЯМР для исследования структуры промежуточных соединений и конечных продуктов, описываемых в данной работе.

Общая часть работы представлена в главе 2 диссертации, состоящей из трех разделов.

Первый раздел посвящен исследованию методами ЯМР и квантово-химическому расчету структур и конформации 1-этил- 2- и 3-замещенных циклических алюмоланов в среде полярных растворителей. Всего было исследовано 12 соединений, содержащих в своей структуре заместители, отличающиеся стерическими и электронодонорными/акцепторными свойствами. В результате было установлено, что для 2- и 3-замещенных алюмоланов наблюдается различное конформационное поведение в среде полярных растворителей, которое зависит как от характера заместителей в структуре алюмолана, так и от природы растворителя.

Второй раздел посвящен исследованию свойств вышеупомянутых алюмоланов в среде неполярных и хлорорганических растворителей. Показано, что в неполярных средах для алюмоланов характерны процессы ассоциации (преимущественно – димеризации). Проведение ЯМР-экспериментов при различных температурах подтвердило динамический характер данных процессов. Полученные данные были успешно подтверждены квантово-химическими расчетами. Было также установлено, что в хлорсодержащих растворителях процессы димеризации алюмоланов преобладают над сольватационными процессами.

Третий раздел посвящен квантово-химическому изучению механизма реакции циклоалюминирования α-олефинов в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2. Автором было проведено тщательное и детальное теоретическое

исследование всех стадий данного процесса и квантово-химический анализ возможных переходных состояний каждой элементарной стадии. В результате проведенного комплекса исследований автором предложен подробный механизм исследуемого процесса, включающий образование высокореакционноспособного бис(циклопентил)цирконоциклопропана. Предполагаемый механизм не только не противоречит имеющимся экспериментальным данным, но и позволяет объяснить некоторые описанные ранее детали процесса циклоалюминирования α-олефинов, не имевшие теоретического обоснования на момент начала работы.

В экспериментальной части (глава 3) автором описаны экспериментальные процедуры получения алюмоланов, методики проведения ЯМР-экспериментов и спектральные характеристики исследуемых соединений, а также методы и результаты квантово-химических расчетов.

Завершают диссертационную работу заключение, выводы и список цитированной литературы. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

Теоретическая и практическая ценность диссертационной работы Д. Н. Исламова заключается в создании теоретической базы для моделирования процессов циклометаллирования непредельных соединений комплексами переходных металлов. Полученные энергетические и структурные параметры реакционных центров позволяют объяснить регио- и хемоселективность реакций циклометаллирования различных субстратов. Полученные данные о поведении циклических алюмоланов в среде различных растворителей расширяют имеющиеся знания о их структуре, конформационной динамике и процессах ассоциации и/или сольватации. Эта информация является полезной при разработке практических методик получения ценных органических продуктов с участием соединений данного класса.

Научная новизна диссертационной работы Д. Н. Исламова состоит в получении прямых экспериментальных данных о структуре и конформации 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов и их ассоциатов в среде растворителей различной природы, а также в разработке детального механизма реакции каталитического циклоалюминирования α-олефинов этилатом алюминия, катализируемой комплексами циркония. Предложенный механизм основывается

на теоретических расчетах, при этом он подтверждает наблюдаемые экспериментальные данные.

Критических замечаний при прочтении диссертации не возникло. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов физико-химических исследований. В свете большой проведенной экспериментальной и теоретической работы, довольно скромно выглядит обзор литературы, занимающий около 22 страниц, из которых 10 страниц занимают таблицы с данными ЯМР-спектроскопии. По-видимому, этот факт можно объяснить малым объемом литературных данных по теме, имевшихся на момент начала работы.

При прочтении работы возник следующий вопрос: в главе 2 автором обсуждаются циклические алюмоланы, в том числе содержащие гетероядерные заместители (например, включающие атомы кремния и кислорода). Можно ли оценить или хотя бы предположить влияние природы таких заместителей в молекуле α-олефина на отдельные стадии механизма каталитического циклометаллирования?

Есть несколько замечаний по оформлению работы. Так, на стр. 24 литературного обзора говорится о влиянии диамагнитной циркуляции электронной пары олова на хим. сдвиг метиленовых групп, хотя речь идет о спектральном анализе соединений свинца. На странице 84 автор ссылается на рисунок 5, что, очевидно, является неточностью, поскольку в работе рисунки имеют двухкомпонентную нумерацию ([номер главы].[номер рисунка]). Также в работе присутствует некоторое количество несогласованных предложений и опечаток.

Все замечания по работе носят частный характер и не снижают ее научной ценности.

Автореферат и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 и является научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи

исследования механизма реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений, а также изучения особенностей конформационной динамики и процессов самоассоциации/сольватации продуктов реакции – циклических алюминийорганических соединений – в различных средах.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Исламов Денис Насимович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Приходько Сергей Александрович, кандидат химических наук (специальность 02.00.15 - Кинетика и катализ), старший научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, e-mail: spri@catalysis.ru, тел. +7(383)3269674.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)3308269, факс: +7(383)3308056, эл. почта: bic@catalysis.ru

«19» мая 2021 г.

Подпись Приходько С.А. **удостоверяю:**

Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н. Казаков М.О.