

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертацию Исламова Дениса Насимовича «Реакция 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», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

### **Актуальность исследования**

Реакции полимеризации типа Циглера-Натта, ди- и олигомеризацию алkenов широко используются в промышленности и лабораторной практике. Данные процессы катализируют известные каталитические системы на основе комплексов подгруппы титана и алюминийорганических соединений (АОС). Варьированием состава биметаллической каталитической системы может достигаться высокая конверсия субстрата либо изменяется хемо- и стереоселективность реакции. Так цирконоцены в присутствии различных АОС используются в реакциях карбо-, гидро- и циклометаллирования алkenов и ацетиленов для синтеза соответствующих низкомолекулярных алюминийорганических продуктов. Кatalитические свойства зависят в свою очередь от структуры интермедиатов и механизма реакции. Поэтому ключевым моментом в понимании причин образования широкого спектра разнообразных продуктов является исследование механизма действия каталитически активных центров с целью разработки стратегии синтеза целевых продуктов. В связи с вышесказанным цель и задачи, решаемые в представленной работе, являются чрезвычайно актуальными. Результаты теоретического подхода являются продолжением экспериментальных исследований механизма циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ , катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Структура и конформации целевых продуктов реакции – циклических пятичленных алюминакарбоциклов – были рассчитаны теоретически в рамках квантовохимического моделирования циклометаллирования, а затем успешно сопоставлены с  $^1\text{H}$  ЯМР спектральными данными. Экспериментальные

результаты позволили разработать подходы к идентификации замещенных алюмolanов в полярных и неполярных средах, что является чрезвычайно актуальным в области аналитической химии металлоганических соединений.

### **Новизна, теоретическая и научно-практическая значимость**

В работе впервые проведено теоретическое обоснование механизма циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ , катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , на основе накопленного экспериментального материала. Предложена детализированная схема, которая позволяющая объяснить наблюдаемую разницу в региоселективности в зависимости от природы алкена. Широкая востребованность в металлоганическом синтезе данной реакции определяет научно-практическую значимость выполненной работы.

Впервые с помощью мультиядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ , а также с учетом квантовохимических расчетов описана самоассоциация циклических алюминий органических соединений в неполярных и хлор содержащих растворителях, которая характерна для известных ациклических АОС. Впервые установлены ЯМР спектральные критерии при прямой идентификации (без предварительного выделения) алюмolanов в полярных средах с учетом стереомерии и конформационного состояния замещенного циклана, что позволяет провести экспресс-анализ циклических АОС.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Механизм образования биметаллических комплексов в результате взаимодействия катализатора ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) и сокатализатора ( $\text{Et}_3\text{Al}$ ) позволил авторам установить структуру ключевых интермедиатов изучаемой реакции, в том числе каталитически активных частиц. Экстраполяция полученных данных на близкие по составу каталитические системы, например, с участием других металлов подгруппы титана, позволит более глубоко понять процессы активации в реакциях олиго/полимеризации алканов.

Предложенные диссертантом подходы при идентификации уникального класса пятичленных циклических АОС в полярных растворителях, где происходит специфическая сольватация молекулы растворителя на атоме

металла, и неполярных растворителях, в которых присутствуют эффекты самоассоциации в спектрах ЯМР, могут быть использованы в анализе подобных систем на основе элементоорганических соединений.

### **Структура и содержание работы**

Диссертация Исламова Д.Н. содержит все необходимые главы, рекомендованные для написания научно-квалификационной работы.

Литературный обзор по теме «Спектроскопия ЯМР металлациклопентанов непереходных металлов III группы», посвящен структурному аспекту пятичленных насыщенных металлациклов непереходных металлов III группы периодической системы, в том числе алюмолов; его объем не превышает четверти всей работы. Выбор темы, как отмечается, обусловлен тем, что обзор по теме механизма реакции циклоалюминирования опубликован ранее. Автором собран и обработан внушительный объем материала (порядка 100 ссылок) по экспериментальным и теоретическим структурным данным и для наглядности представлен в табличной форме. В списке использованной литературы представлены как зарубежные, так и отечественные публикации, в том числе за последние годы. В качестве заключения в конце приведено обоснование дальнейшего исследования структуры.

Методическая часть содержит описание использованных методик синтеза, условия съемки спектров с применением импульсных последовательностей 1D и 2D ЯМР-экспериментов. Особое внимание удалено выбору методов для квантовохимических расчетов исследуемых комплексов и соединений. Наряду с рекомендованными в литературе методами, авторами проведено сравнительное тестирование на примере модельной реакции менее затратных методов, что повышает ценность работы. Учет эффекта растворителей в рамках модели СPCM в лицензионной программе Gaussian 09 показано, что наблюдаются небольшие изменения в энергиях, поэтому влияние растворителя в работе не обсуждался. В главе “Обсуждение результатов” представлены результаты моделирования вероятных маршрутов реакции с выявлением ключевых стадий образования каталитически активных центров, и их

взаимодействия с олефином на примере пропена, гексена и стирола. В результате вычислены термодинамические и активационные параметры элементарных реакций, что позволило автору оценить их степень вероятности. В разделе, посвященном идентификации алюмоланов, проводится комплексный анализ (экспериментальный и теоретический) структуры и конформации циклических алюминакарбоциклов. Автору удалось получить разрешенные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  этих нестабильных на воздухе алюминий органических соединений и определить константы спин-спинового взаимодействия протонов цикла. Фактически выводы о конформационной предпочтительности алюмоланов являются пионерскими структурными исследованиями в ряду циклопентанов на основе непереходных металлов, поскольку, как показал литературный обзор темы, в литературе практически отсутствуют данные о конформационной динамике класса пятичленных металлакарбоциклов. Автору можно было бы сделать больший акцент на этом достижении.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывают, поскольку они подкреплены соответствующими схемами, таблицами, хорошо оформленными энергетическими диаграммами.

Выводы являются обоснованными и полными, так как используемые методы исследования отвечают современному уровню развития науки.

Автореферат полностью отражает содержание и суть диссертации.

Следует особо отметить, что автор в полном объеме опубликовал свои теоретические и экспериментальные исследования в высоко рейтинговых журналах, таких как *Organometallics*, *Magnetic Resonance in Chemistry* и *Journal of Organometallic Chemistry*.

Диссертация написана логично и понятно, оставляет хорошее впечатление.

Вместе с тем есть некоторые **замечания**:

В данной объемной работе кроме детального изучения механизма каталитического циклоалюминирования олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$  можно отметить структурную часть, посвященную экспериментальному изучению структуры и конформации образующихся в ней циклических

алюминийорганических продуктов. Фактически каждый из разделов является самостоятельным направлением и достоин отдельного представления.

Встречаются также некоторые опечатки, например, греческие буквы напечатаны курсивом либо используется обычный шрифт.

Тем не менее, данные замечания не уменьшают ценность работы, а диссертант заслуживает звания кандидата химических наук.

Диссертационная работа Исламова Д.Н. соответствует 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. Квантовохимические 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, квантовохимических и других методов исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция 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 алумоланов» представляет собой завершенную самостоятельно выполненную научно-квалификационную работу, в которой полученные данные об особенностях структуры и динамики биметаллических комплексов и пятичленных металлакарбоциклов являются принципиально важными для решения задач, связанных с разработкой каталитических систем для реакций циклометаллирования, олиго/полимеризации при поиске новых практически значимых материалов. 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 ее автор Исламов Денис Насимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Вакулин Иван Валентинович, доктор химических наук  
(02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры органической и биоорганической химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». E-mail: [vakuliniv@mail.ru](mailto:vakuliniv@mail.ru); тел.: +7(347)2299729

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»  
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32а. Тел.: +7 (347) 272-63-70. E-mail: rector@bsunet.ru. Официальный сайт: <https://bashedu.ru>.

26 мая 2021 г.

Подпись Вакулина И.В. заверяю  
Ученый секретарь Ученого совета  
Башкирского государственного университета

26 мая 2021 г.



Баймова Светлана Ринатовна