

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового  
Красного Знамени Института нефтехимического  
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии  
наук, д.х.н., чл.-корр. РАН



А.Л. Максимов

2021 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук о диссертации Исламова Дениса Насимовича «Реакция 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

**Актуальность исследования.** Биметаллические каталитические системы, состоящие из комплексов подгруппы титана и алюминийорганических соединений, катализируют широкий спектр химических превращений, включая полимеризацию Циглера-Натта, ди- и олигомеризацию, а также гидро-, карбо- и циклоалюминирование алкенов и ацетиленов. Каждая из этих систем проявляет уникальные свойства, обеспечивая высокую конверсию субстрата, хемо- и стереоселективность реакции. Очевидно, что это обусловлено электронной структурой и геометрией формирующихся *in situ* каталитически активных центров. Поскольку реакции широко востребованы в промышленности и в лабораторной практике, то чрезвычайно актуальным является изучение механизма действия каталитических систем. В диссертации Исламова Д.Н. изучается востребованная в лабораторной практике реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ , катализируемая  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Данная реакция представляет особый интерес, поскольку она позволяет в мягких условиях с высокой региоселективностью получать уникальный класс алюминакарбоциклов – 1-этил-3-R-замещенные алюмоланы, которые являются промежуточными синтонами при получении широкого спектра органических и элементоорганических соединений. Если рассматривать циклометаллирование  $\alpha$ -олефинов триалкилаланами как часть полимеризационного процесса, идущего с участием различных интермедиатов, то изучение механизма данной реакции чрезвычайно актуально с фундаментальной точки зрения. Актуальным также является изучение структуры и конформации, а также процессов

самоассоциации продуктов реакции - циклических алюминакарбоциклов, учитывая практическую ценность алюминийорганических соединений в качестве реагентов и сокатализаторов в металлоорганическом синтезе. В литературе практически отсутствуют данные по структуре пятичленных насыщенных металлациклов переходных металлов III группы, поэтому изучение структурных особенностей алюмоланов также является важной задачей современной металлоорганической химии.

Указано, что работа выполнена по бюджетным темам «Механизм действия биметаллических каталитических систем на основе металлоценовых комплексов и АОС в реакциях хемо- и стереоконтролируемого построения новых С-Н, С-С и металл-С связей» (№ гос. регистрации 01201460331, 2014-2016 г.г.) и «Металлокомплексный катализ в химии металлокарбоциклов переходных металлов (Al, Mg, V) – механизм и структура активных центров» (№ гос. регистрации - АААА-А17-117012610062-1, 2017 г.).

**Научная новизна.** Впервые в работе предложен теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $AlEt_3$ , катализируемой  $Cr_2ZrCl_2$ . 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.

Впервые проведена идентификация структуры ряда 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов ( $R = n-Bu, n-Hex, n-Oct, i-Bu, Ph, Bn, SiEt_3$ , циклогекс-2-ен-1-ил) в полярных растворителях ( $Et_2O$ , ТГФ, пиридин, хлористый метилен) на основе систематического анализа спектральных данных ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{27}Al$ . Определена преимущественная конформация металлакарбоцикла как *твист* форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Установлена стереоспецифичность прямых гетероядерных  $J(^{13}C-^1H)$  констант спин-спинового взаимодействия в алюминакарбоцикле.

Впервые изучены процессы самоассоциации циклических пятичленных алюминийорганических соединений - 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов - в неполярных растворителях (бензол, толуол). На основе комплексного анализа данных мультядерной спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов показана возможность образования димеров с участием циклических Al-C связей.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Изучение стадий лигандного обмена между катализатором и алюминийорганическим соединением,  $\beta$ -С-Н активации, переметаллирования атома переходного металла на переходный 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 металлокомплексов.

Разработанные ЯМР-спектральные критерии позволяют идентифицировать структуру пятичленных алюминачарбоциклов 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 металакхарбоциклов и могут быть применены в структурном анализе циклических элементарорганических соединений.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, списка литературы и приложений (А-Г).

Литературный обзор выполнен на тему «Спектроскопия ЯМР металакхарбоциклов переходных металлов III группы» и занимает по объему, как и требуется, не более четверти всей работы. Автором проработан большой объем литературных данных, посвященных экспериментальному (ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ) и квантово-химическому (конформационный анализ) описанию структурных особенностей пятичленных насыщенных металакхарбоциклов. Подробно и критически были рассмотрены имеющиеся спектральные параметры мультиядерной ЯМР спектроскопии металакхарбоциклов переходных металлов, входящих в III группу Периодической системы, поскольку объектами исследования являлись замещенные пятичленные алюминийорганические соединения – алюмоланы. Результаты суммированы в обобщающей таблице, включающей наряду с экспериментальными данными также условия съемки ЯМР спектров, что особенно ценно и необходимо при идентификации металлоорганических соединений. В список использованных источников входит 242 ссылки, 125 из которых приходится на литературный обзор, при этом рассмотрены и представлены зарубежные и отечественные публикации. Тщательная проработка литературы позволила автору ясно сформулировать обоснование необходимости проведения представленного исследования.

Методическая часть содержит описание использованных методик синтеза с указанием необходимых ссылок. В подразделе, описывающем условия съемки при проведении ЯМР-экспериментов, указаны все растворители-стандарты, частоты ядер, а также отмечены найденные величины варьируемых параметров. Обоснован выбор методов для квантовохимических расчетов для циркониевых и алюминий содержащих комплексов и соединений. На основе модельной реакции проведено сравнение термодинамических и активационных данных с учетом эффекта растворителей в рамках модели СРСМ в лицензионной программе Gaussian 09. В результате показано, что наблюдаются небольшие изменения в энергиях, поэтому учет влияния растворителя в основной работе не проводился.



В разделе, представляющем обсуждение результатов исследования, отмечается два направления изучения реакции каталитического циклоалюминирования олефинов с помощью  $AlEt_3$ : механистическое изучение механизма данной реакции и систематическое исследование структуры и конформации образующихся в ней циклических алюминийорганических продуктов. Оба направления генетически связаны между собой, поскольку в теоретической части проведен конформационный анализ алюминакарбоциклов и рассчитаны химические сдвиги атомов углерода металлациклов. Совершенно очевидно, что автором далее проведено сравнение с ЯМР экспериментальными данными, тем более что ЯМР спектральные параметры для циклических соединений зависят одновременно как от стереометрии, так и от конформационного состояния замещенного гетероцикла. Для подтверждения хорошего соответствия между экспериментальными и теоретическими данными в приложении приведены оригинальные спектры алюмоланов, полученные на ядрах водорода, углерода и алюминия, что не оставляет сомнений в достоверности полученных данных. Диссертантом приведены также хорошо оформленные схемы, таблицы и энергетические диаграммы, которые наглядно демонстрируют полученные данные.

Выводы являются обоснованными и полными, что обусловлено выбранными методами квантовохимического моделирования, и методологией использования современного оборудования ЯМР спектроскопии высокого разрешения.

Таким образом, структура и содержание диссертации Исламова Д.Н. соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к диссертационным работам; автореферат и опубликованные по теме диссертации работы отражают ее основное содержание. Материалы диссертации в полном объеме были опубликованы автором в 12 публикациях. В рецензируемых изданиях, указанных в перечне Высшей аттестационной комиссии, опубликовано четыре научных статьи (*Organometallics* – квартиль Q1 и журналы *Magnetic Resonance in Chemistry*, *Journal of Organometallic Chemistry* – квартиль Q2).

#### **Общее впечатление от работы, замечания и рекомендации**

Диссертация выстроена с глубокой внутренней логикой, написана грамотно и четко, текст диссертации тщательно выверен. Работа является объемной и является вполне достойной для успешной защиты диссертанта.

Вместе с тем есть некоторые вопросы и незначительные замечания:

1) Прямая идентификация алюмоланов выполнялась непосредственно в реакционной массе. Во всех ли реакциях достигалась полная конверсия? Не проводили ли выделение целевых продуктов?

2) Возможно ли, исходя из предложенной схемы механизма, смоделировать поведение каталитической системы с участием комплексов циркония в асимметрическом варианте?

3) Возможна ли активация циклических циркониевых интермедиатов, описанных в схеме механизма, с помощью известных алюминий- и борорганических активаторов и их участие в качестве интермедиатов реакции олиго- или полимеризации?

Замечания:

На страницах 9, 112, 113 используется единица измерения кал вместо Дж. На странице 49 единица измерения химического сдвига указана на английском, ppm вместо м.д.

В главе 2 при упоминании метода МР2 в некоторых случаях не указан используемый базисный набор.

Написание обозначений энергии Гиббса реакций разнятся в некоторых главах (например,  $\Delta G^{298}$ ,  $\Delta G_r^{298}$ ).

Термин для конформации алюмоалана «твист» в некоторых случаях указан в кавычках, в некоторых случаях без кавычек.

Данные замечания не влияют на ценность работы. Диссертация Исламова Д.Н., безусловно, рекомендуется к защите.

### **Соответствие паспорту специальности**

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. 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»

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (МГУ), Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЕОС РАН)

Автореферат, диссертация соискателя и содержание отзыва были обсуждены и одобрены на заседании 12 мая 2021 г. (протокол №21-06, присутствовало 17 человек).

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция 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 алюмоаланов»

представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, а теоретические и экспериментальные данные об особенностях структуры интермедиатов и циклических алюминийорганических продуктов способствуют пониманию механизма гомогенного катализа типа Циглера-Натта, что является принципиально важным для решения фундаментальных задач разработки новых высокоактивных и селективных каталитических систем. 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.

Доктор химических наук по  
специальности 02.00.08 - Химия  
элементоорганических соединений,  
заведующий лабораторией  
«Металлоорганического катализа»  
Института нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН

e-mail: inif@ips.ac.ru  
тел.: +7 (495) 727-87-93

Нифантьев Илья Эдуардович

21 мая 2021 г.

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской  
академии наук

Тел.: +7 (495) 955-42-01

E-mail: director@ips.ac.ru

Официальный сайт: <http://www.ips.ac.ru>

Я, Нифантьев Илья Эдуардович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

Подпись Нифантьева И.Э. заверяю:  
Ученый секретарь ИНХС РАН  
д.х.н., доцент



Костина Ю.В.

21 мая 2021 г.