ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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»

Проведенное Исламовым Денисом Наимовичем диссертационное исследование посвящено квантовохимическому исследованию механизма образования и структуры 1,3-диазозамещенных алюмоланов – важных полупродуктов синтеза 1,4-бутандиолов, гетероциклов, замещенных фосфоланов, бороланов. При этом квантовохимические расчёты могут стать основополагающим фактором, способным обеспечить глубокое понимание механизмов происходящих химических превращений, что является важной научной и теоретической задачей современного катализа. В качестве научной новизны можно отметить разработанный теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования α-олефинов с помощью $AlEt_3$, катализируемый Cp_2ZrCl_2.

Лично автором проведены ЯМР эксперименты, выполнены квантовохимические расчеты, произведен анализ литературных данных. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах рекомендованных ВАК для соответствующей специальности и 8 тезисов докладов на научных конференциях. Диссертационное исследование проведено с использованием современных квантовохимических расчетов и основывается на выверенных временем теоретических положениях катализа, физической и квантовой химии, результаты работы апробированы во время участия автора на различных научных мероприятиях, в связи с чем отсутствуют сомнения в адекватности представленных к защите результатов работы.

Однако имеются незначительные вопросы и замечания к результатам работы, представленным в автореферате:

1) На схеме 3 в качестве ключевого интермедиата приведен напряженный комплекс 12 - цирконациклопропан, в связи с чем возникает вопрос о его устойчивости в реакционных условиях и о подтверждении существования вышеуказанного комплекса физико-химическими методами, включая ЯМР?
2) На рисунке 1 приведен энергетический профиль наиболее предпочтительного маршрута реакции циклоалюминирования, при этом переход $11+X_3+2X4 \rightarrow ПС(11\text{-}12)+X_3+2X_4$ характеризуется значительным увеличением энергии Гиббса практически в 100 кДж/моль, в связи с чем возникает вопрос о возможности протекания вышеуказанного процесса?
3) Как измениться профиль предпочтительного маршрута реакции циклоалюминирования при изменении температуры (увеличении и уменьшении температуры)?

4) Учитывалось ли при проведении квантово-химических расчётов энергетического профиля маршрута реакции (Рисунок 1) возможное сольватное окружение?
5) На стр. 15 автореферата автор указывает на проведение расчетов методом мультиядерной спектроскопии ЯМР 1H, 13C и 27Al с использованием двумерных (COSY, HSQC, HMBC, DOSY) методов, при этом в тексте автореферата в основном приведены результаты исследований методом HSQC, в связи с чем хотелось бы более подробно обсудить особенности применения COSY, HSQC, HMBC, DOSY методов.

Представленные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не уменьшают ценности проделанного диссертационного исследования. Выносимые на защиту положения диссертационного исследования соответствуют пункту 2 паспорта специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ. Работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней», а Исламов Денис Насимович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и катализ», e-mail: doludav@science.tver.ru, science@science.tver.ru, тел:+7(4822) 44-93-17

_____ Валентин Юрьевич Долуда

27 мая 2021

Я, Долуда Валентин Юрьевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

170026, г. Тверь, Наб. А Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, http://www.tstu.tver.ru/, common@tstu.tver.ru, ac.tstu.tver@mail.ru

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

27 мая 2021 _____ д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич