

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02
(Д 002.198.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16 июня 2021 г., № 50

О присуждении Исламову Денису Насимовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et₂Al, катализируемая Cr₂ZrCl₂: квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1-этил-3-замещенных алюмоланов» в виде рукописи по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ принята к защите 14 апреля 2021 г. (протокол заседания № 46) диссертационным советом Д 002.198.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 года).

Соискатель – Исламов Денис Насимович, 1990 года рождения, в 2013 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет». С 2013 г. по 2017 г. обучался в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа Российской академии наук, где освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по

направлению подготовки 04.06.01 Химические науки по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия (справка об обучении № 18/652.3 от 17.03.2020 г.).

С 05.11.2014 по 31.08.2017 работал стажером-исследователем в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа Российской академии наук, с 01.09.2017 по 31.01.2019 работал старшим лаборантом в лаборатории структурной химии, а с 01.02.2019 по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ кандидатов для фарминдустрии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук).

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Тюмкина Татьяна Викторовна, старший научный сотрудник лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Приходько Сергей Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;

Вакулин Иван Валентинович – доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»
дали положительные отзывы на диссертацию.

Официальный оппонент к.х.н. Приходько Сергей Александрович в своем положительном отзыве приводит следующие замечания:

- 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;

- в главе 2 автором обсуждаются циклические алюмolanы, 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.

Приходько Сергей Александрович отметил, что все замечания по работе носят частный характер и не снижают ее научной ценности.

Официальный оппонент д.х.н. Вакулин Иван Валентинович в своем положительном отзыве приводит следующие замечания:

- в данной объемной работе кроме детального изучения механизма каталитического циклоалюминирования олефинов с помощью 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.

Вакулин И.В. отметил, что данные замечания не уменьшают ценность работы.

В отзывах официальных оппонентов дано заключение, что диссертационная работа Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемая Cp_2ZrCl_2 : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1-этил-3-замещенных алюмolanов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ представляет собой завершенную 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, 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.

Диссертационная работа Исламова Дениса Насимовича отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ 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.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанным Нифантьевым Ильей Эдуардовичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией «Металлоорганического катализа» Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, Максимовым Антоном Львовичем, указала, что диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемая Cp_2ZrCl_2 : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1-этил-3-замещенных алюмоланов» представляет собой завершенную 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 катализитических систем.

В отзыве ведущей организации подробно проанализированы все аспекты работы и приведены некоторые вопросы и незначительные замечания:

- 1) Прямая идентификация алюмолов 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 бороганических 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 MP2 в некоторых случаях не указан используемый базисный набор.
- Написание обозначений энергии Гиббса реакций разнятся в некоторых главах (например, ΔG^{298} , ΔG_r^{298}).
- Термин для конформации алюмолана «твист» в некоторых случаях указан в кавычках, в некоторых случаях без кавычек.

В заключении отмечается, что данные замечания не влияют на ценность работы. Диссертация выстроена с глубокой внутренней логикой, написана грамотно и четко, текст диссертации тщательно выверен. 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 Ислямов Денис Насимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

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

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены на 8 Международных и Всероссийских конференциях.

В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационного исследования: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах и тезисов докладов в сборниках научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tyumkina, T. V. Structure and conformations of 2-substituted and 3-substituted alumolanes in polar solvents: a direct NMR observation / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2016. – V. 54. – P. 62-74.
2. Tyumkina, T. V. Mechanistic aspects of chemo- and regioselectivity in Cp_2ZrCl_2 -catalyzed alkene cycloalumination by AlEt_3 / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, R. J. Whitby, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – V. 822. – P. 135-143.
3. Tyumkina, T. V. Self-association processes of substituted alumolanes in non-polar solvents / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 867. – P. 170-182.
4. Tyumkina, T. V. Mechanism of Cp_2ZrCl_2 -catalyzed olefin cycloalumination with AlEt_3 : quantum chemical approach / T. V. Tyumkina, **D. N. Islamov**, L. V.

Parfenova, S. G. Karchevsky, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Organometallics. – 2018. – V. 37. – P. 2406-2418.

На автореферат диссертации поступили 5 отзывов:

1. Кузнецова Валерия Владимировича, д.х.н., профессора кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

1. Арсенал использованных автором расчетных методов включает PBE/3 ζ , RI-MP2/2//PBE/3 ζ (ПРИРОДА-06), M06-2X/cc-pVDZ и M06-2X/cc-pVDZ-PP (Gaussian 09). Очевидно, разные объекты требовали использования различных расчетных приближений. Однако, за исключением релятивистского базиса Даннинга cc-pVDZ-PP, необходимого для анализа циркониевых производных, обоснование выбора конкретного метода для решения магистральных задач исследования остается «за кадром»; автор ограничился лишь кратким перечнем расчетных приближений на с. 6.

2. На с. 13 автореферата отмечается, что для полного прохождения стадий замещения атомов хлора этильными группами и формирования каталитически активного комплекса 12 «необходимым условием является наличие неполярной среды». В подтверждение этого приводятся данные эксперимента о наибольших выходах продуктов циклоалюминирования в толуоле или гексане. Однако остается неясным, учитывалось ли влияние среды (в рамках континуального либо кластерного подходов) при построении энергетического профиля наиболее предпочтительного маршрута циклоалюминирования пропена (рис. 1)?

3. Обсуждая конформационное поведение замещенных алюмоланов, автор, опираясь на данные ЯМР и результаты теоретического конформационного анализа (сс. 16-17), приходит к выводу о том, что «преимущественная конформация алюмоланового цикла (*твист* с *псевдо-аксиальной* ориентацией заместителя в третьем положении) «остается

неизменной во всех исследуемых растворителях». Здесь возникает сразу несколько вопросов:

а). Это утверждение действительно касается всех растворителей? Или только полярных, как говорится в выводе 3?

б) Можно ли утверждать, что атом алюминия в отдельных случаях сохраняет тригональную конфигурацию, как показано на рис. 4, с. 17 или он всегда является тетраэдрическим как в полярных, так и в неполярных средах (соответственно, за счет эпимеризации и димеризации)?

в) Очевидно, процесс эпимеризации в полярных растворителях проходит безбарьерно. Это приводит к структурам с различной относительной стабильностью (схема 7, табл. 1). Вопрос: возможно ли существование между ними конформационного равновесия? Ведь это не противоречит данным ЯМР: такие процессы могут реально проходить при обычных температурах и характеризоваться малой заселенностью альтернативных конформеров. Или мы всегда имеем дело с конформационно «несгибаемой» структурой, которая «никогда и никуда»? Очень жаль, что в рамках декларируемого теоретического конформационного анализа автор не считал возможным проверить такой вариант хотя бы на примере соответствующего пиридинового комплекса алюмолана 52.

г) Остается открытым и вопрос о возможности аналогичных конформационных превращений алюмолов в димерной форме (в случае неполярных растворителей).

2. Спирихина Леонида Васильевича, к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Отзыв положительный без замечаний.

3. Ведягина Алексея Александровича, д.х.н., доцента, заместителя директора по научной работе, заведующего отделом материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа

им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». В отзыве содержатся ряд вопросов и следующие замечания:

1. Описывая содержательную часть работы, автор констатирует, что в литературном обзоре обобщены данные ЯМР-спектроскопии, а также описаны структурные особенности и основные методы синтеза металлакарбоциклов. Остается не ясным, был ли проведен анализ существующих квантово-химических подходов к изучению механизма реакций циклоалюминирования?

2. Первый вывод по работе сформулирован некорректно. Механизм реакции не может быть «впервые разработан». Правильнее было бы написать, что «впервые предложен теоретически обоснованный механизм реакции ...».

3. Текст автореферата не лишен опечаток. Например, стр. 4 «Кроме того, не были рассмотрены ряд ...».

4. **Садыкова Раиса Астаховича**, д.х.н., с.н.с., ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов исследования Института химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук». Отзыв положительный без замечаний.

5. **Кантора Евгения Абрамовича**, д.х.н., профессора, профессора кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Отзыв положительный без замечаний.

6. **Долуды Валентина Юрьевича**, д.х.н., профессора кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет». Отзыв положительный, содержит незначительные вопросы и замечания:

1) На схеме 3 в качестве ключевого интермедиата приведен напряженный комплекс 12 – цирконациклогептан, 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 $11+X_3+2X_4 \rightarrow \text{ПС}(11-12)+X_3+2X_4$ 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 , ^{13}C и ^{27}Al 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.

7. Хайрутдинова Булата Имамутдиновича, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

- В качестве замечаний хотелось бы отметить качество рисунков в представленном автореферате. Слишком мелкий текст подписей сигналов протонов, например, на рисунке 4, затрудняет их идентификацию.

В отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость полученных результатов, а также

соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, 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.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что кандидат химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ Приходько Сергей Александрович, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» является высококвалифицированным специалистом в области металлоганического катализа, в том числе автором научных статей по схожей тематике.

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия Вакулин Иван Валентинович, профессор кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» является высококвалифицированным специалистом в области моделирования химических реакций с помощью методов вычислительной химии, о чем свидетельствуют его научные труды.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук ведутся научные исследования по следующим основным научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования: DFT-моделирование каталитических процессов, приводящих к искомым материалам и разработка эффективных катализаторов, и синтез некристаллических олигомеров и полимеров на основе олефинов и диенов.

Результаты работ данного коллектива широко известны как в российских, так и международных научных кругах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен детализированный теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования α -олефинов с помощью AlEt_3 , катализируемой Cp_2ZrCl_2 , на основе расчетных данных, полученных с использованием DFT методов;

установлена структура ключевых биметаллических интермедиатов реакции и определены энергетические параметры элементарных стадий их образования и взаимодействия с α -олефинами на примере пропена и стирола;

оценен вклад равновесных процессов между интермедиатами – замещенными цирконацикlopентанами и соответствующими бис-олефиновыми комплексами в региоселективность реакции с участием ациклических алифатических и ароматических алkenов;

впервые определена преимущественная конформация 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов ($R = n\text{-Bu}$, $n\text{-Hex}$, $n\text{-Oct}$, $i\text{-Bu}$, Ph , Bn , SiMe_3 , циклогекс-2-ен-1-ил) как *твист* форма с псевдо-экваториальным расположением заместителя на основе прямой идентификации структуры методом мультиядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al в полярных растворителях (Et_2O , ТГФ, пиридин);

доказана стереоспецифичность прямых гетероядерных $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ констант спин-спинового взаимодействия в алюминакарбоцикле и возможность образования димеров алюмоланов с участием Al-C связей металлацикла;

впервые описаны процессы самоассоциации циклических пятичленных алюминийорганических соединений 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов в неполярных растворителях (бензол, толуол).

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке механизмов трансформаций алkenов под действием каталитической системы

на основе AlEt₃ и бис(цикlopентадиенил)циркония дихлорида. Рассчитанные энергетические параметры элементарных стадий лигандного обмена между катализатором и алюминийорганическим соединением, β -C-H активации, переметаллирования атома переходного металла на непереходный в пятичленных циклических структурах в реакции каталитического циклоалюминирования представляют собой теоретическую базу для дальнейшего моделирования процессов циклометаллирования с участием различных комплексов переходных металлов. Сведения о строении активных центров реакции позволили объяснить наблюдаемые эффекты регио- и хемоселективности при варьировании олефинового субстрата.

Найденные в ходе работы экспериментальные и теоретические сведения о строении алюмоланов расширяют имеющиеся на сегодняшний день знания о структуре, конформационной динамике, процессах сольватации и самоассоциации пятичленных металлакарбоциклов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что предложенный механизм образования ключевых интермедиатов реакции каталитического циклометаллирования и механизм их взаимодействия с алканом будет способствовать разработке новых каталитических систем на основе биметаллических комплексов подгруппы титана в реакциях олиго/полимеризации алканов. Разработанные ЯМР-спектральные критерии идентификации структуры уникального класса циклических алюминий органических соединений как в полярных и так неполярных растворителях позволит проводить экспресс анализ алюмоланов без предварительного выделения и применять в структурном анализе близких по строению циклических элементоорганических соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальная работа выполнена на высоком методическом уровне с применением современных методов вычислительной химии и мультиядерной ¹H, ¹³C, ²⁷Al ЯМР спектроскопии высокого разрешения. Расчеты осуществлялись с использованием метода M06-2X/cc-pVDZ-PP (для атома

циркония)//cc-pVDZ (для других атомов), как наиболее адекватного подхода для моделирования реакций с участием комплексов циркония. Реакции димеризации и сольватации замещенных алюмолованов были изучены с помощью метода RI-MP2/Л2, который учитывает релятивистские эффекты и хорошо воспроизводит энергетические параметры алюминийорганических соединений. Для структурных исследований были использованы методы одномерной и двумерной спектроскопии (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H 2D-DOSY) ЯМР ^1H и ^{13}C , спектроскопии ЯМР на ядрах алюминия, пакеты программ фирмы Bruker для регистрации и обработки спектров.

Идея работы базируется на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по экспериментальному и теоретическому исследованию механизма и продуктов реакции циклометаллирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемой Cp_2ZrCl_2 ;

использовании экспериментальных ЯМР данных для ключевых интермедиатов исследуемой реакции, опубликованные в рецензируемых научных изданиях;

использовании современных систем сбора и обработки информации: электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Thomson Reuters), SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полные тексты книг и статей в журналах.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, проведении ЯМР и вычислительных экспериментов, выборе метода квантовохимических расчетов, подготовке образцов для ЯМР анализа и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации в научных журналах, апробации полученных результатов на конференциях. Все данные и результаты, представленные в диссертации, принадлежат автору и получены им лично.

На заседании 16 июня 2021 г. диссертационный совет пришел к выводу, что совокупность защищаемых положений позволяет заключить, что

диссертация Исламова Дениса Насимовича «Реакция циклоалюминирования α -олефинов с помощью Et_3Al , катализируемая Cp_2ZrCl_2 : квантовохимическое исследование механизма и структура продуктов – 1-этил-3-замещенных алюмолов» имеет важное научное и практическое значение для решения актуальных проблем механизмов реакций металлорганического катализа с участием терминальных алkenов и, в которой решены актуальные научные проблемы, связанные с теоретическим обоснованием механизма реакции каталитического циклоалюминирования и идентификации структуры уникальных классов циклических пятичленных алюминийорганических соединений. Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, и отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования.

На заседании 16 июня 2021 г. (протокол № 50) диссертационный совет принял решение присудить Исламову Денису Насимовичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 5 докторов наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета

24.1.218.02 (Д 002.198.02), д.х.н., проф. / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02 (Д 002.198.02), к.х.н. / Цыпышева Инна Петровна

16 июня 2021 г.