

Отзыв на автореферат диссертации
Габдуллина Азата Мунаваровича
«Карбоцинкирование функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 Органическая химия

Работа Габдуллина Азата Мунаваровича посвящена разработке методов получения функционально замещенных олефинов на основе реакции 2-цинкоэтилцинкирования ацетиленовых соединений. Карбоцинкирование ацетиленовых соединений является одним из наиболее эффективных инструментов для селективного синтеза три- и тетразамещенных олефинов. Несмотря на высокую толерантность данного подхода к присутствию гетерофункциональных заместителей, методы карбоцинкирования алкиниламинов ограничиваются реакциями аллил- и арилцинкирования, а для алкинилфосфинов и селенидов отсутствуют вовсе. 2-Цинкоэтилцинкирование, сопровождающееся образованием дицинкоганического структурного фрагмента с двумя высокоактивными металл-углеродными связями, открывает возможность получения новых классов гетероатомзамещенных цинкоганических соединений, которые могут являться синтонами для синтеза олефиновых соединений различного строения. Однако работ по разработке методик 2-цинкоэтилцинкирования ацетиленов в литературе практически нет. Это обуславливает актуальность данного исследования.

Целью данной работы стала разработка селективных методов получения функционально замещенных олефиновых соединений реакцией карбоцинкирования гетероатомзамещенных ацетиленов под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB.

Поставленная в работе проблема потребовала решения ряда экспериментальных задач, связанных с изучением реакций ацетиленов с заместителями, содержащими гетероатомы (амины, фосфины, фосфорсульфиды, фосфороксиды), с диэтилцинком, катализируемыми такими системами, как $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$, Cp_2ZrCl_2 , $NbCl_5-EtMgBr$. Поставленные задачи были успешно решены автором.

Практическая значимость работы заключается в разработке однореакторных методов селективного синтеза 1-алкенилфосфинов, фосфорсульфидов и аллиламинов с Z-конфигурацией двойной связи. Кроме того, в работе предложены методы регио- и стереоселективного восстановления 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до соответствующих олефинов в системах $NbCl_5-Mg$. Интересным результатом работы стала разработка метода селективного синтеза пирролидинов из N-аллилзамещенных пропаргиламинов посредством карбоцинкирования азотсодержащих 1,6-енинов с последующим гидролизом или дейтеролизом цинкожержащего интермедиата. Йодонолиз же позволяет получать дийодзамещенные пирролидин-2-оны, что открывает перспективы для создания эффективной методологии построения функционально замещенных циклических амидов различного строения.

По автореферату диссертации имеются следующие вопросы:

- 1) В реакции карбоцинкирования пропаргиламинов (схема 1) выход дейтерированного продукта **3a** выше, чем у протонированного продукта **4a**. Чем это обусловлено? Изучался ли кинетический изотопный эффект реакции гидролиза/дейтеролиза цинк-замещенного интермедиата?

- 2) Применима ли разработанная методика карбоцинкирования пропаргиламинов (схема 1) для проведения процесса с третичными заместителями при тройной связи (например, R = *m*-Bu)?
- 3) По какой причине **1a** оказался инертным в реакции 2-цинкоэтилцинкирования в тетрагидрофуране, 1,4-диоксане, 1,2-диметоксиэтане, 1,2-дихлорэтане, CHCl₃ и NEt₃ в отличие от ряда других растворителей?
- 4) Каким образом заместитель при тройной связи ацетилена оказывает влияние на региоселективность 2-цинкоэтилцинкирования? Почему в случае 2-фенилалкиниламина **8a** региоселективность процесса ниже (схема 4), чем в случае алкилзамещенных 2-алкиниламинов?
- 5) Возможно ли с помощью разработанной методики синтеза пирролидинов получать гетероциклы с большим числом звеньев (например, пиперидин из аллил-3-алкиниламина)?
- 6) Каковы количества субстратов в реакциях, указанных в автореферате?
- 7) Какое строение имеет парамагнитный комплекс “NbCl₄” **Q** (схема 20)?

Следует отметить, что эти вопросы носят дискуссионный характер и не снижают значимость результатов диссертационного исследования. Диссертация выполнена на высоком уровне, результаты прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах.

Объем и уровень работы «**Карбоцинкирование функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB**» полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней ВАК, а ее автор, Габдуллин Азат Мунаварович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Ерохин Кирилл Сергеевич

2 июня 2023 г.

кандидат химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия,
научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов
№30 ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, ФГБУН Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

erokhin@ioc.ac.ru

Тел. +7(915)5261726

Подпись к.х.н. К. С. Ерохина заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



к.х.н. И. К. Коршвец