

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)



чл.-корр. РАН, д.х.н.

Трифонов А. А.

31 мая 2023 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) на диссертационную работу Габдуллина Азата Мунаваровича на тему: «Карбоцинкарование функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. – Органическая химия.

1. Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Габдуллина А.М. выполнена в Институте нефтехимии и катализа и посвящена разработке селективных методов получения функционально замещенных олефинов реакцией карбоцинкарования гетероатомзамещенных ацетиленов под действием катализаторов на основе переходных металлов 4 (Ti, Zr) 5 (Nb) группы.

Селективный синтез полизамещенных олефинов относится к числу важнейших процессов современной органической химии. Карбометаллирование ацетиленов является эффективным способом получения полизамещенных алкенилметаллов. В ходе этого процесса происходит присоединение алкилметаллов к ацетилену с образованием соответствующих производных алкенилметаллов, гидролиз которых приводит к получению полизамещенных олефинов. Несомненным достоинством реакции

карбометаллирования в большинстве случаев является стереоселективность реакций и как следствие возможность получения алкенов определенного строения.

Одними из наиболее привлекательных металлоорганических реагентов для карбометаллирования ацетиленов являются цинкорганические соединения, которые были выбраны для исследования в настоящей диссертации. Преимуществом этих соединений по сравнению с другими карбометаллирующими агентами является их высокая терпимость к различным гетерофункциональным заместителям, что позволяет проводить реакции с замещенными ацетиленами, в составе которых присутствуют азот и фосфорорганические фрагменты. Тем не менее, несмотря на присутствие в литературе большого количества публикаций по карбоцинкированию ацетиленов, этот процесс недостаточно хорошо изучен.

С учетом сказанного диссертационная работа Габдуллина А.М., в которой получена новая ценная информация о карбоцинкировании функционально замещенных ацетиленовых соединений, является весьма актуальной и вызывает большой интерес.

2. Научная новизна.

Научная новизна работы состоит в том, что автор впервые на основе $Ti(O-^iPr)_4$ - $EtMgBr$ - и Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций 2-цинкоэтилцинкирования разработал регио- и стереоселективный метод синтеза замещенных 2-алкениламинов и 1-алкенилфосфинов, 1-алкенилфосфорсульфидов и функционально замещенных метиленипирролидинов. На основе реакции иодиолиза цинкорганических интермедиатов, образующихся *in situ* $Ti(O-^iPr)_4$ - $EtMgBr$ -катализируемой циклизацией *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et_2Zn автор впервые осуществил эффективный одnoreакторный метод синтеза диодпроизводных кислородсодержащих пирролидин-2-онов. На основе ниобий-содержащих катализаторов с помощью Et_2Zn впервые реализовано селективное восстановление 2-алкиниламинов и 3-алкиниолов. Кроме того впервые был разработан регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*- β -хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств $NbCl_5$ и металлического магния в растворе толуола.

3. Основное содержание.

Диссертация построена по традиционной схеме и содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и список цитируемой литературы. Работа изложена на 121 странице, содержит 104 схемы, 1 рисунок и 2 таблицы. Список литературы включает 184 наименования. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Во введении автором четко и убедительно сформулированы актуальность, значимость и научная новизна задач, поставленных в диссертации.

В литературном обзоре рассмотрены известные к настоящему моменту данные о карбоцинкаровании ацетиленовых соединений под действием комплексов переходных металлов. Обзор включает 108 источников и хорошо отражает анализ литературных источников.

Глава 2 посвящена обсуждению результатов, полученных автором при исследовании $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ и $NbCl_5-EtMgBr$ катализируемых реакций карбоцинкарования дизамещенных ацетиленов в различных растворителях. Кроме того в разделе 2.6 приведены и обсуждаются данные полученные при восстановлении замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов под действием системы реагентов $NbCl_5-Mg$.

Описание полученных результатов, изложенные в главе 2 диссертации, автор начинает с исследования $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ -катализируемых реакций карбоцинкарования пропаргиламинов с Et_2Zn в результате которого был разработан селективный метод синтеза (2*Z*)-алкениламинов.

Во второй и третьей подглаве второй главы диссертации автор описывает результаты, полученные при исследовании реакций карбоцинкарования алкинилфосфинов и алкинилфосфорсульфидов. Найдено, что катализируемое карбоцинкарование ацетиленов с фосфоросодержащими заместителями в итоге приводит к селективному образованию алкенилфосфинов и алкенилфосфорсульфидов с *Z*-конфигурацией двойной связи.

В следующей подглаве раздела "Обсуждение результатов" автор рассматривает катализируемые $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ реакции карбоцинкарования *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов. В результате проведенных реакций с высоким выходом был получен ряд метиленипирролидинов.

В пятой подглаве второй главы диссертации автор продемонстрировал, что система реагентов $NbCl_5-Mg$ является эффективным инструментом для регио- и стереоселективного восстановления замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до соответствующих (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов. Выявлено различие каталитического влияния $NbCl_5$ и Cr_2TiCl_2 на маршрут реакции замещенных 2-алкиниламинов.

Важный результат, полученный диссертантом, описан в последней подглаве раздела 2. В ней показано, что под действием системы реагентов $NbCl_5-Mg$ происходит восстановления замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до (2*Z*)-алкениламинов и

(3Z)-алкенилолов под действием системы реагентов $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$. В отличие от предложенного метода восстановления 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов $\text{NbCl}_5\text{-EtMgBr-Et}_2\text{Zn}$, реакции на основе $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$ позволяют превращать исходные гомопротопиловые спирты после гидролиза в гомоаллиловые.

В третьей главе (экспериментальная часть) подробно описаны методики проведения экспериментов. В экспериментальном отношении работа выполнена на хорошем уровне, и полученные в ней результаты в общем не вызывают сомнений. Высокая чувствительность металлоорганических систем, изученных в работе, к кислороду воздуха потребовала от диссертанта экспериментального мастерства и хорошего владения техникой работы в инертной атмосфере. Все органические продукты получены в аналитически чистом виде и надежно охарактеризованы спектральными методами. Строение ряда соединений подтверждено рентгеноструктурным методом.

4. Практическая значимость работы и степень обоснованности выводов и рекомендаций.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке одnoreакторных методов селективного синтеза полифункционализированных олефиновых соединений различного строения.

Высокая достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. Выводы о строении синтезируемых соединений сделаны автором на основании данных, полученных с применением современных методов идентификации: PCA, одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа. Все выводы диссертационной работы не противоречат фундаментальным принципам современной органической и физической химии.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертационной работе новые данные о методах получения замещенных олефинов на основе реакции карбоцинкарования функционально замещенных ацетиленовых соединений представляют несомненный интерес для специалистов в области органической и металлоорганической химии. С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет (г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет (г. Санкт-Петербург), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт органической и

физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского (г. Екатеринбург), Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова (г. Новосибирск), Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского (г. Иркутск).

6. Публикации, отражающие основное содержание диссертации.

По теме диссертации опубликованы 9 статей в отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно передают содержание диссертации.

7. Замечания к диссертации.

Диссертационная работа производит хорошее впечатление, обусловленное, главным образом, качественным выполнением экспериментальной части работы. Автор получил значительное количество новых результатов, которые вместе с литературными данными позволяли сделать определенные обобщения о закономерностях реакций карбометаллирования, но, к сожалению, этого не было сделано.

Обращает на себя внимание некоторая нечеткость и хаотичность выводов.

Кроме того в диссертации содержатся опечатки и неточности.

Однако все вышеупомянутые замечания не снижают значимости работы. В целом диссертационная работа заслуживает высокой оценки.

8. Заключение по диссертации.


Диссертационная работа Габдуллина Азата Мунаваровича «Карбоцинкарование функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия является цельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и объему проведенных исследований диссертационная работа Габдуллина А.М. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Габдуллин Азат Мунаварович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на расширенном семинаре лаборатории металлокомплексной активации малых молекул ИНЭОС РАН (заведующий – д.х.н. Бурлаков В.В.) 25 мая 2023 г. (Протокол № 1).

Ф.И.О. составителя: Бурлаков Владимир Васильевич
Почтовый адрес: ИНЭОС РАН, 119334, г. Москва,
ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Телефон: (8)903-769-75-95
Адрес электронной почты: vvburl@ineos.ac.ru
Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт элементо-
органических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Должность: ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией металлокомплексной
активации малых молекул, доктор химических
наук

Д.х.н., зав. лабораторией металлокомплексной
активации малых молекул,
ИНЭОС РАН



В.В. Бурлаков

Подпись Бурлакова Владимира Васильевича заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



к.х.н. Гулакова Е.Н.