

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»  
Министерства науки и высшего образования РФ,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 19 июня 2023 г. № 12

О присуждении Габдуллину Азату Мунаваровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Карбоцинкарование функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 19 апреля 2023 г., протокол № 8 диссертационным советом 24.2.428.01 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Минобрнауки России (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; приказ №105/нк от 11.04.2012 г.).

Соискатель Габдуллин Азат Мунаварович 1995 года рождения.

В 2018 г. окончил магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет» по направлению «Продукты питания животного происхождения».

В период подготовки диссертации соискатель Габдуллин Азат Мунаварович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук по направлению подготовки 04.06.01. – Химические науки.

В 2022 г. окончил очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук по направлению подготовки 04.06.01. – Химические науки.

С 1 октября 2020 г. по 28 сентября 2022 г. работал стажером-исследователем лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С 3 октября 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Научный руководитель – кандидат химических наук Кадикова Рита Назифовна, старший научный сотрудник лаборатории химии углеводов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Асаченко Андрей Федорович, доктор химических наук, заведующий лабораторией органического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук;

Любов Дмитрий Михайлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Владимиром Васильевичем Бурлаковым, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, заведующим лабораторией металлокомплексной активации малых молекул, указала, что автор диссертационной работы Габдуллин Азат Мунаварович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соискатель имеет 23 научные работы (общий объем 17 п.л., авторский вклад 4 п.л.), все по теме диссертации, из них 5 статей опубликованы в научных журналах, рецензируемых в Scopus и Web of Science (общий объем 9 п.л., авторский вклад 2 п.л.), 4 статьи опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 9 работ опубликованы в материалах международных и российских научных конференций, 1 препринт опубликован в архиве препринтов - ChemRxiv и 2 работы опубликованы в материалах электронной конференции, по материалам двух работ опубликованы 2 статьи в Chem. Proc (An Open Access Journal from MDPI).

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kadikova, R. N. 2-Zincoethylzincation of 2-Alkynylamines and 1-Alkynylphosphines Catalyzed by Titanium(IV) Isopropoxide and Ethylmagnesium Bromide / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, O. S. Mozgovoï, **A. M. Gabdullin**, U. M. Dzhemilev // *Synlett*. – 2019. - V. 30. – P. 311-314.
2. Kadikova, R. N. Carbozincation of Substituted 2-Alkynylamines, 1-Alkynylphosphines, 1-Alkynylphosphine Sulfides with Et<sub>2</sub>Zn in the Presence of Catalytic System of Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> and EtMgBr / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. M. Gabdullin**, O. S. Mozgovoï, U. M. Dzhemilev // *Catalysts*. – 2019. - V. 9. – P. 1022-1033.
3. Kadikova, R. N. Synthesis of heteroatom-containing pyrrolidine derivatives based on Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> and EtMgBr-catalyzed carbocyclization of allylpropargyl amines with Et<sub>2</sub>Zn / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. M. Gabdullin**, O. S. Mozgovoï, U. M. Dzhemilev // *RSC Advances*. – 2020. - V. 10. – P. 17881-17891.
4. Kadikova, R. N. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et<sub>2</sub>Zn / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. M. Gabdullin**, O. S. Mozgovoï, U. M. Dzhemilev // *RSC Advances*. – 2021. - V. 11. – P. 4631-4638.
5. Kadikova, R. N. NbCl<sub>5</sub>-Mg Reagent System in Regio- and Stereoselective Synthesis of (2*Z*)-Alkenylamines and (3*Z*)-Alkenylols from Substituted 2-Alkynylamines and 3-Alkynylols / R. N. Kadikova, **A. M. Gabdullin**, O. S. Mozgovoï, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // *Molecules*. – 2021. - V. 26. – P. 3722-3740.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы с замечаниями из следующих организаций:

1. ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, подписан заведующим лабораторией функциональных органических соединений ИОХ РАН, доктором химических наук Дильманом А.Д. (Без замечаний);

2. ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, подписан научным сотрудником лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН, кандидатом химических наук Ерохиным К.С. (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/дйтеролиза 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-диметоксиэтаноле, 1,2-дихлорэтаноле, хлороформе и триэтилаmine от ряда других растворителей? 4. Каким образом заместитель при тройной связи ацетилена оказывает влияние на региоселективность 2-цинкоэтилцинкирования?)

Почему в случае 2-фенилалкинилами́на **8a** региоселективность процесса ниже (схема 4), чем в случае алкилзамещенных 2-алкинилами́нов? 5. Возможно ли с помощью разработанной методики синтеза пирролидинов получать гетероциклы с большим числом звеньев (например, пиперидин из аллил-3-алкинилами́на)? 6. Каковы количества субстратов в реакциях, указанных в автореферате? 7. Какое строение имеет парамагнитный комплекс «NbCl<sub>4</sub>» Q (Схема 20)?

3. ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, подписан старшим научным сотрудником лаборатории фторорганических соединений, кандидатом химических наук Горяевой М.В. (1. Поясните, пожалуйста, чем обусловлено селективное образование практически во всех реакциях этилцинкарования преимущественно *Z*-изомерной формы замещенных олефинов? 2. На основании каких спектральных данных были сделаны выводы о существовании *Z*-изомерной формы продуктов? 3. Изучали ли Вы ЯМР спектры полученных замещенных олефинов в разных растворителях, так как известно влияние природы растворителя на *E* и *Z* изомерию?);

4. ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», подписан доцентом кафедры органической и биорганической химии, кандидатом химических наук Тухватшиным В.С. (Без замечаний);

5. ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, подписан профессором, заведующим лабораторией супрамолекулярной химии (№ 2), доктором химических наук Вацадзе С.З. (Без замечаний);

6. ФГБОУ ВО «Башкирский государственный аграрный университет», подписан доцентом кафедры технологии мясных, молочных продуктов и химии факультета пищевых технологий, кандидатом химических наук Чернышенко Ю.Н. (Без замечаний).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области органической химии. Асаченко Андрей Федорович, д.х.н., является авторитетным исследователем и признанным специалистом в области металлоорганической химии, в области химии цирконийорганических комплексов, публикации которого в области изучения катализируемых комплексами палладия реакций кросс-сочетания без использования растворителей в синтезе функционализированных аренов входят в международные базы данных Scopus и WoS и согласуются с проблематикой диссертационной работы Габдуллина А.М., что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы.

Любов Дмитрий Михайлович, к.х.н., является авторитетным исследователем в области металлоорганической и координационной химии, органического синтеза, научные

публикации которого в области создания новых методов углерод-углеродной и углерод-гетероатомной связей в условиях металлокомплексного катализа и синтеза металлоорганических комплексов различного строения соответствуют вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Габдуллина А.М.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области разработки катализаторов низкотемпературного синтеза аммиака из азота и водорода; металлоциклических производных металлоценов IVB группы и их реакций с кислотами Льюиса с целью синтеза катионных и цвиттерионных металлоценов - потенциальных катализаторов полимеризации олефинов и других процессов, а также в области координационной химии антикраунов и их применения в органическом синтезе и катализе, обладает необходимым научным и кадровым потенциалом, значимыми публикациями в сфере исследований соискателя, что подтверждает компетенцию ведущей организации в данной отрасли науки и способность определить научную и практическую ценность диссертационного исследования Габдуллина А.М.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработаны** эффективные регио- и стереоселективные методы получения функционально замещенных олефинов на основе реакции карбоцинкарирования гетероатомзамещенных ацетиленов под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB; впервые продемонстрирована возможность создания углерод-углеродной связи на основе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-EtMgBr}$ -,  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -,  $\text{NbCl}_5\text{-EtMgBr}$ -катализируемых реакций карбометаллирования таких функционально замещенных ацетиленов, как замещенные 1-алкинилфосфины и 2-алкиниламины с помощью диэтилцинка; разработан селективный метод получения азотсодержащих *E*- $\beta$ -хлорвинилсульфидов на основе новой реакции хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов метансульфонилхлорид-хлорид ниобия (V)-металлический магний;

**доказана** перспективность использования реакции каталитического карбоцинкарирования ацетиленов для одnoreакторного превращения алкинов в функционально замещенные олефиновые соединения линейного и циклического строения на основе экспериментально установленной регио- и стереоселективности протекания реакции гетероатомзамещенных ацетиленов с диэтилцинком в присутствии катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB;

**предложены** эффективные одnoreакторные селективные подходы превращения ацетиленов в азот-, фосфор- и кислородсодержащие олефины линейного и циклического строения, содержащие алкильные, арильные, пирролидиновые и диодзамещенные пирролидин-2-оновые фрагменты; предложены реакционные маршруты  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-EtMgBr}$ -,

Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-, NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr-катализируемых реакций алкиниламинов и фосфинов с диэтилцинком, а также радикальной реакции замещенных 2-алкиниламинов с системой реагентов метансульфонилхлорид-хлорид ниобия (V)-металлический магний;

**введены** новые подходы к синтезу алкениламинов, фосфинов и спиртов на основе реакций азот-, фосфор- и кислородсодержащих ацетиленов с диэтилцинком под действием таких каталитических систем, как Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-EtMgBr, Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr, NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr; выявлено, что Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемая реакция 1-алкинилфосфорсульфидов с диэтилцинком протекает как этилцинкирование, а Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемое взаимодействие 1-алкинилфосфинов и 2-алкиниламинов с диэтилцинком относится к реакции 2-цинкоэтилцинкирования.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказана** возможность использования каталитического 2-цинкоэтилцинкирования и этилцинкирования алкинов для высокоселективного одnoreакторного получения функционально замещенных олефинов различного строения; осуществленное диссертационное исследование расширяет границы применения реакции карбоцинкирования функционально замещенных ацетиленов для получения алкениламинов, фосфинов и спиртов; доказано, что Ti-, Zr-катализируемая реакция замещенных алкиниламинов и фосфинов сопровождается генерацией металлоорганического интермедиата с дицинкорганическим структурным фрагментом с двумя высокоактивными металл-C(sp<sup>2</sup>) связями, что позволяет отнести обнаруженное превращение к реакции 2-цинкоэтилцинкирования, а в результате дейтеролиза Ti-Mg-катализируемой реакции диэтилцинка с 1-алкинилфосфорсульфидами образуются монодейтерированные 1-алкенилфосфорсульфиды, что однозначно свидетельствует о протекании этилцинкирования,

**доказаны** физико-химические данные, позволяющие интерпретировать особенности структуры азот-, фосфор- и кислородсодержащих олефинов линейного и циклического строения,

**разработаны** новые высокоселективные одnoreакторные методы получения функционально замещенных ди-, три- и тетразамещенных олефиновых соединений,

**применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)** использован комплекс современных базовых методов физико-химического исследования, позволяющих однозначно идентифицировать структуру синтезируемых соединений: одномерная и двумерная спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрия, элементный анализ и рентгеноструктурное исследование; использованы базовые квантово-химические расчеты в приближении M06-2X//B3LYP/6-311+G(d,p)+IEFPCM(SMD) модельной реакции,

**раскрыты** закономерности протекания ранее неизученных реакций каталитического 2-цинкоэтилцинкирования 2-алкиниламинов, 1-алкинилфосфинов и этилцинкирования 1-алкинилфосфорсульфидов, а также реакции восстановления замещенных пропаргиламинов; раскрыты новые маршруты реакций иодиолиза N- и O-содержащих цинкорганических интермедиатов с пирролидиновым фрагментом, а также реакции хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида,

**изложено** влияние природы заместителей при тройной связи в структуре ацетиленовых молекул на маршрут реакции алкинов с диэтилцинком в условиях металлокомплексного катализа, а также структуру образующихся продуктов,

**изучено** влияние природы растворителя, температуры реакции и соотношения реагентов на выход образующихся гетерофункциональных олефинов в условиях каталитической реакции карбоцинкирования азот-, фосфор- и кислородсодержащих алкинов,

**проведена** модернизация существующих цинкорганических методов синтеза азот-, фосфор- и кислородсодержащих олефинов в условиях металлокомплексного катализа для реализации новых результатов по теме диссертации.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработаны** методики синтеза замещенных (2*Z*)-алкениламинов, (1*Z*)-алкенилфосфинов, (1*Z*)-алкенилфосфорсульфидов и (3*Z*)-алкенолов на основе Ti-Mg-, Zr-Mg-, Nb-Mg-катализируемых реакций азот-, фосфор- и кислородсодержащих ацетиленов с диэтилцинком; разработаны одnoreакторные новые методы получения дииодзамещенных пирролидин-2-онов на основе иодиолиза N- и O-содержащих цинкорганических интермедиатов, полученных *in situ* Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемой циклизацией O-содержащих N-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn; обнаружена новая радикальная реакция хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg,

**определены** перспективы возможности практического использования одnoreакторных цинкорганических методов превращения N-аллилзамещенных пропаргиламинов в O-, S-, Cl- и Si-содержащие метиленипирролидины и дииодпроизводные кислородсодержащие пирролидин-2-оны для получения физиологически активных и практически важных циклических амидов,

**создана** методология синтеза функционально замещенных олефиновых соединений линейного и циклического строения на основе каталитического превращения ацетиленовых субстратов в условиях цинкорганического синтеза,

**представлены** оптимальные условия каталитического карбоцинкации ацетиленов для селективного синтеза функционально замещенных олефинов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальных работ** результаты исследования синтезированных соединений получены на сертифицированном оборудовании с использованием апробированных экспериментальных методик; достоверность результатов работы подтверждается исследованиями с помощью современных физико-химических методов,

**теория** построена на воспроизводимых экспериментальных результатах и согласуется с известными работами в области исследования химии карбометаллирования ацетиленов,

**идея** базируется на анализе результатов и обобщении передового опыта отечественных и иностранных исследователей и заключается в разработке эффективных подходов для регио- и стереоселективного получения азот-, фосфор- и кислородсодержащих олефиновых соединений линейного и циклического строения,

**использованы** современные методики сбора и обработки исходной информации, проведено сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике.

**Личный вклад соискателя состоит в:**

непосредственном участии соискателя в формировании цели работы и разработке плана исследований; проведении анализа литературных данных; выполнении экспериментальных исследований, выделении, очистки и подготовки соединений для физико-химических методов анализа; обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовки материалов к публикации в научных журналах и тезисов докладов на конференциях по теме диссертационной работы.

Диссертация «Карбоцинкация функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335).

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

**В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.** На заседании 19 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи в области разработки селективных методов получения функционально замещенных*



олефиновых соединений, имеющей существенное значение для органической химии, присудить Габдуллину А.М. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет.

Председатель

диссертационного совета

 Мастобаев Борис Николаевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

 Удалова Елена Александровна

19 июня 2023 г.

