

ОТЗЫВ

официального оппонента Раскильдиной Гульнары Зинуровны

на диссертационную работу Яубасарова Нияза Раисовича

«Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических

наук по специальности

02.00.03 – Органическая химия

Актуальность работы

Соединения циклопропанового ряда являются важными интермедиатами в органическом синтезе, поскольку фрагмент трехчленного цикла часто встречается в структуре веществ, обладающих биологической активностью. Создание новых подходов и нетрадиционных методов конструирования замещенных циклопропановых соединений, перспективных в органическом и металлоорганическом синтезе с использованием широко доступных исходных реагентов, является важной задачей в органической химии. Диссертационная работа Яубасарова Нияза Раисовича, направленная на разработку эффективных методов получения циклопропановых и полициклопропановых соединений с использованием карбеноидов алюминия, является важной и актуальной.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Яубасарова Н.Р., являясь классической в построении и изложении материала, представлена на 124 страницах формата А4 и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (130 ссылок), содержит 89 схемы, 5 рисунков и 4 таблицы.

Во введении сформулированы актуальность темы, цель и задачи диссертации, научная новизна и практическая значимость, личный вклад диссертанта, апробация результатов работы и о публикации по результатам рассматриваемой работы.

Обзор литературы (глава 1), который содержит исчерпывающий материал по теме диссертации – посвящен обобщению сведений о возможностях введения циклопропанового фрагмента по двойной связи в алкенах, а также подробно описаны широко известные циклопропанирующие реагенты такие как реагент Симмонса-Смита, Фурукавы, Виттига, Ши, Чаретте. Подчеркнуты их преимущества и недостатки при

циклопропанировании пространственно затрудненных, кислород- и азотсодержащих непредельных соединений. Список цитируемой литературы включает 130 источников. Литературный обзор является достаточно полным и создаёт предпосылки к постановке задачи, направленной на дальнейшую разработку новых эффективных методов синтеза функционально замещенных и полициклических углеводородов.

Список использованной литературы содержит ссылки на зарубежные и отечественные публикации в ведущих рецензируемых журналах по тематике диссертационной работы, в том числе опубликованные в последние пять лет.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов и является логическим продолжением литературного обзора. Она полностью отражает весь ход работы и выводы по диссертации.

Первый раздел второй главы посвящен синтезу карбеноидов алюминия из диодметана и диазометана, а также рассмотрены процессы разложения образующихся карбеноидов по каждому из маршрутов. Во втором разделе обсуждается синтез пространственно затрудненных циклопропанов с помощью карбеноида алюминия, генерируемого из диазометана. Третий раздел посвящен циклопропанированию замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений с помощью реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$. При использовании реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlII}$ были получены замещенные циклопропаны с высоким выходом. В четвертом разделе представлены результаты циклопропанирования алкенилаланов с помощью карбеноидов алюминия, с идеей их дальнейшей функционализацией для получения циклопропилгалогенидов, фосфинов и сульфидов. Также стоит отметить впервые обнаруженное явление 2-циклопропилэтильной перегруппировки в ряду алюминийорганических соединений. Пятый раздел посвящен синтезу полициклопропановых соединений из спирогептадиена и фульвенов с помощью карбеноидов алюминия. Также впервые описана циклопропилаллильная перегруппировка полициклопропанированных производных циклопентадиеновых углеводородов (спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-монозамещенных фульвенов) под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Нужно отметить, что представленные в данной главе таблицы, схемы наглядны и понятны.

В экспериментальной части (глава 3) отражены современные физико-химические методы, использованные для достижения поставленной цели исследования. Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены

аккуратно, грамотно и в удобной для восприятия форме. Постановка эксперимента и интерпретация полученных результатов, свидетельствует о высокой научной квалификации диссертанта.

В целом, диссертация Яубасарова Н.Р. является законченным научным исследованием, выполненным на актуальную тему. Полученные новые и достоверные результаты имеют важное научное и практическое значение в синтезе циклопропановых полициклопропановых соединений.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, сформулированные в диссертации Яубасарова Н.Р., обоснованы и согласуются с современными представлениями в области органической химии. Диссертационная работа базируется на научный материал, включающий результаты исследований за период с 1938 года по 2017 год, включая собственные результаты автора диссертации. Выводы полностью отражают суть проделанной работы.

В результате применения CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 впервые разработан метод циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов (2-циклопропилиденадамантана, 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилидена и 2,2'-би(адамантанилидена)) с получением полициклопропановых соединений с выходом 69-87%. Предложен новый метод циклопропанирования замещенных винилсилиловых эфиров и аллиловых спиртов с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:3:3 (или 1:5:5 в случае диенолов), приводящий к получению циклопропилсодержащих спиртов с выходом 63-89%. Показано, что высокого выхода (85-90%) замещенных циклопропиламинов из замещенных аллиламинов удастся достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 ($([\text{2алкенилалмин}]:[\text{CH}_2\text{N}_2]:[\text{Et}_2\text{AlCl}] = 1:20:7)$) в растворе CH_2Cl_2 при условии дробного добавления раствора CH_2N_2 в течение 6 часов. Впервые установлено, что взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, с CH_2I_2 и Et_3Al в соотношении 1:3:3 приводит к селективному образованию ди- и тетразамещенных циклопропанов с выходом 65-71%. Впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка полициклопропанированных производных циклопентадиеновых углеводородов (спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-монозамещенных фульвенов) под

действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, приводящая к получению 5-циклопропилзамещенных производных трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана с хорошим выходом (59-73%).

Теоретическая значимость диссертационной работы автора

Оценивая научную значимость диссертационного исследования, необходимо отметить следующие наиболее важные моменты:

– впервые осуществлено циклопропанирование пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов и винилсилиловых эфиров с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов;

– впервые разработан эффективный метод циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью карбеноидов алюминия, генерируемых из диiodметана или диазометана, позволяющий получать полициклопропаны с высоким выходом;

– впервые разработан метод получения замещенных циклопропансодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия;

– впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия, а также каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений.

Практическая значимость исследований

Разработанные в диссертационной работе методы и подходы к синтезу функционально-замещенных и пространственно-затруднённых циклопропансодержащих соединений найдут применение в лабораторной практике для получения замещенных циклопропанов перспективных в качестве биологически активных соединений для органического синтеза.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Материал диссертации Яубасарова Н.Р., в которой предложены эффективные способы получения функционально-замещенных и пространственно-затруднённых циклопропансодержащих соединений, соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия (п. 2 – «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования» и п. 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»).

Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные положения и выводы диссертации. Основные результаты диссертационной работы Яубасарова Н.Р. изложены в 3 статьях, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии: Synlett, Известия Академии наук, Synthetic Communications.

Материалы диссертации также представлены на российских с международным участием научных конференциях: Современные проблемы органической химии (г. Новосибирск, 2017), Молодежная школа конференция по органической химии (г. Казань, 2017), Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений (г. Уфа, 2017 и 2018), Достижения молодых ученых: химические науки (г. Уфа, 2018). Получен 1 патент РФ.

Замечания

При анализе диссертационной работы Яубасарова Нияза Раисовича возникли следующие замечания:

1. В работе не обсуждается поведение других диазоалканов и diaзосоединений. Было бы интересно изучить поведение алкил-, арилзамещенных и функционально замещенных diaзосоединений в исследуемой реакции.

2. Использовался небольшой набор галогенидов алюминия, хотя можно было бы расширить их ряд. Вовлечение таких неорганических соединений как $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 могло бы существенно расширить круг вовлекаемых субстратов и способствовать широкой популяризации нового метода циклопропанирования.

3. Нет испытаний и обоснований высокой энергонасыщенности полученных соединений. В основном это касается полициклопропанов, полученных из фульвенов.

4. Было бы полезным изучение реакционной способности полученных циклопропилаланов с целью получения функционально замещенных циклопропановых соединений.

В качестве пожелания, следует распространить diaзометановый способ на получение практически важных полициклических соединений.

Сделанные замечания не затрагивают сущности работы, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов.

Достоверность полученных результатов, подтвержденных данными современных физико-химических методов исследования (ЯМР Н и С-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ) не вызывает сомнений.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Яубасарова Нияза Раисовича «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых содинений» является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, заключающийся в разработке эффективных методов циклопропанирования непредельных соединений с помощью карбеноидов алюминия. По актуальности, научной новизне, практической значимости и объему проведенных исследований диссертационная работа Яубасарова Н.Р. соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Яубасаров Н.Р. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Раскильдина Гульнара Зинуровна, кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13 – Нефтехимия), доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Тел. +79874994038; e-mail: graskildina444@mail.ru

13.02.2020

Раскильдина Гульнара Зинуровна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

официальный сайт: www.rusoil.net

тел./факс: (347) 242-03-07; e-mail: info@rusoil.net

Подпись Раскильдиной Г.З. заверяю:

Проректор по научной и инновационной работе УГНТУ

д.т.н., профессор

Исмаков Рустэм Адипович

