

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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 11 марта 2020 г. № 23

О присуждении Яубасарову Ниязу Раисовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений» в виде рукописи по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 17 декабря 2019 г. (протокол заседания № 18) 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 – Яубасаров Нияз Раисович, 1990 года рождения. В 2014 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет». С 2014 по 2018 г. обучался в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра 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 № 107/652.3 от 22.04.2019 г.).

С 2018 г. по настоящее время работает инженером-технологом в ООО «Нефтетранссервис».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории

каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Рамазанов Ильфир Рифович, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Волчо Константин Петрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Официальный оппонент д.х.н., профессор Волчо Константин Петрович в своем положительном отзыве приводит следующие замечания по существу работы:

Следует отметить только частичное не соответствие описания методов. Так, на стр. 77 указано, что «Выходы продуктов определяли методом ГЖХ продуктов гидролиза соответствующих АОС с использованием внутреннего стандарта», тогда как далее приведены выходы индивидуальных продуктов, выделенных перегонкой или колоночной хроматографией на силикагеле.

Официальный оппонент к.х.н. Раскильдина Гульнара Зинуровна в своем положительном отзыве отметила, что работа написана хорошим научным языком с минимальными методическими и стилистическими недостатками и вместе с тем привела 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 diazometanовый способ на получение практически важных полициклических соединений.

В отзывах официальных оппонентов дано заключение, что диссертационная работа Яубасарова Нияза Раисовича «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, заключающаяся 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 Нияз Раисович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанном Менчиковым Леонидом Геннадьевичем, кандидатом химических наук, научным сотрудником лаборатории химии diaзосоединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук («ИОХ РАН»), и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук академиком, д.х.н., профессором Егоровым Михаилом Петровичем, указала, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей новые, важные для науки и практики результаты.

В отзыве ведущей организации подробно проанализированы все аспекты работы и приведены следующие замечания:

1. В литературный обзор следовало бы включить больше работ за последние 10–15 лет, в частности, привлечь материал недавно вышедшего обзора по "Методам синтеза донорно-акцепторных циклопропанов", Успехи химии, 2018, **87**, 201–250.
2. Из обсуждения результатов непонятно есть ли все же отличия в предлагаемых способах генерации карбеноидов алюминия (из CH_2I_2 и CH_2N_2) и, соответственно, каковы области их применимости.
3. Не достаточно четко представлены отличия в классах циклопропанируемых непредельных соединений предлагаемыми методами. Какова сравнительная эффективность циклопропанирования, каковы выходы продуктов, возможность масштабирования и т.д. Хорошо было бы сделать сравнение с каталитическим циклопропанированием непредельных соединений diazometаном.
4. На стр. 67 говорится "что используемые в настоящее время методы получения спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана] **12** неудовлетворительны из-за невысокого выхода и использования палладия (схема 2.5.16)". При этом не указан источник, на основании которого сделан такой вывод. Более того, в недавней статье (на которую нет ссылки в диссертации) получены именно высокие выходы данного соединения при каталитическом циклопропанировании спирогептадиена diazometаном в присутствии соединений палладия (E.V. Shulishov, O.A. Pantyukh, L.G. Menchikov, Y.V. Tomilov. "Catalytic cyclopropanation of spiro[2.4]hepta-4,6-diene with diazomethane." *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 2043–2045).
5. На стр. 49 диссертант отмечает, что для грубой оценки количества карбеноида алюминия в реакционную смесь добавляли 3 мол. эквивалента октена-1. Согласно ГЖХ содержание «активного карбеноида» составляло примерно 83%. Здесь, как и в экспериментальной части, следовало бы отметить, что оценка проводилась по внутреннему стандарту и указать какому. Далее следует: «При получении карбеноида при -25°C добавление октена-1 приводило к превращению 90% олефина в продукт циклопропанирования». Не ясно во что превратился октен кроме циклопропанирования, ведь согласно приведенному выше он брался в 3-х кратном избытке?
6. Общее замечание касается экспериментальной части, в которой практически отсутствуют весовые величины полученных продуктов, а указаны лишь выходы, оцененные, по-видимому, лишь на основании данных ГЖХ. К сожалению, не указано, как определялись температуры кипения в условиях микроперегонки? Например, для полициклического углеводорода $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ приведенную температуру кипения $82\text{--}85^\circ\text{C}$ можно ожидать при 1–2 мм.рт.ст., но не при 15 мм.рт.ст.

7. Следует обратить внимание на неточность в отнесении сигналов в спектре ЯМР ^{13}C для циклопропанованного спирогептадиена (соединение **12**). Так, самый сильнополюсный сигнал относится к CH_2 группам спиросочлененного циклопропанового фрагмента, а не к конденсированным фрагментам. Также следует поменять местами хим.сдвиги метиновых атомов С (см. *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 2043–2045 *Supporting information*).
8. Некоторые замечания касаются стиля изложения. Так, на стр. 20 диссертант пишет: «...авторы показали, что полностью N-защищенный субстрат **39** был циклопропанован на противоположной поверхности, что приводит к образованию **40**» (Схема 1.3.1.10). Не понятно, что означает «на противоположной поверхности».
9. На стр. 22 диссертант пишет: «Циклопропанование соединения **53** реагентом Виттига-Фурукава $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]$ давало син-54 с количественным выходом 92:8». Понятие количественный выход подразумевает 100%, а соотношение изомеров, если оно есть, это уже другой показатель.
10. Еще пример невнимательности (стр. 24): «В случае арилзамещенных аллиламинов **67** и **68** взаимодействие с $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ проходило неселективно, однако удалось получить продукт двойного циклопропанования...», но в соединении **68** содержится лишь одна двойная связь и из него никак нельзя получить продукт двойного циклопропанования.
11. термин "тетрациклопропановое соединение" (стр. 73) для соединения **14** является не корректным, так как в нем лишь три циклопропановых фрагмента (правильнее говорить тетрациклическое соединение).
12. Опечатки и неточности содержатся и в списке литературы. Так, в ссылке [93] публикация в *J. Org. Chem.* датирована 2010 годом, а в действительности это 1963 год. В ссылке [106] (Магеррамов и др.) отсутствует название статьи; в целом она должна быть представлена следующим образом: Магеррамов А. М., Ахмедов Ш. Т., Дадашева Л. А., Садыхов Н. С., Бекташи С. Г. "Реакция внедрения карбена по двойным связям цикло-пентадиена и спиро-2,4-гептадиена-1,3 по методу Симмонса-Смита." // Науч. тр. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук – 1979. – № 4. – С. 35–38.
13. Наконец, не понятно, зачем в структурных формулах соединений (экспериментальная часть) надо было вводить произвольную нумерацию атомов? Это, с одной стороны, не согласуется с самим названием соединений, а, с другой – сильно затрудняет их интерпретацию. Кроме того, ошибки встречаются и в самой номенклатуре, например, спироановые углеводороды **1a** и **1b** (стр. 79, 80) названы как адамантилиденспиропентан и -спирогексан, фрагменты которых должны быть связаны через двойную связь.

В заключении отмечается, что приведенные замечания, хотя и огорчают, но не умаляют научную значимость выполненной работы и позволяют дать положительную оценку

диссертационной работе Н.Р. Яубасарова, характеризующейся большим фактическим материалом и новизной найденных химических превращений.

Автор выполнил значительное по объему оригинальное исследование. Полученные результаты в целом проанализированы и обобщены. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа Яубасарова Н.Р. по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с дополнениями от 21 апреля 2016 г. № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор — Яубасаров Нияз Раисович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия (отзыв прилагается).

Отзыв на диссертацию Яубасарова Н.Р. подготовлен научным сотрудником, к.х.н. Менчиковым Леонидом Геннадьевичем, рассмотрен и утвержден на научном коллоквиуме лаборатории химии диазосоединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского (протокол № 1 от 11 февраля 2020 г.), председатель: главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор Ю.В. Томилов.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus), 3 статьи. Материалы диссертационной работы представлены на четырех Всероссийских конференциях. Получен один патент.

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 значимыми являются следующие работы:

1. Ramazanov, I.R. Allyl and 2-Cyclopropylethyl Rearrangements in the Reaction of 1-Alkenylaluminums with Diiodomethane/Triethylaluminum Reagent / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, **N.R. Yaubasarov**, U.M. Dzhemilev // Synlett. – 2018. – V.29. – № 05. – P.627-629.
2. Рамазанов, И.Р. Карбеноиды алюминия в циклопропанировании фульвенов / И.Р. Рамазанов, А.В. Ярославова, **Н.Р. Яубасаров**.// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 3. – С. 479-484.

3. **Ramazanov, I.R.** Unusual rearrangement in the reaction of cyclopropanated cyclopentadienes with $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ in CH_2Cl_2 / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, **N.R. Yaubasarov**, U.M. Dzhemilev.// Synthetic Communications. - 2018. – V. 48. – № 19. – P. 2539-2544

На автореферат диссертации поступили отзывы:

1. Коршуновой Галины Анатольевны, д. х. н., проф., ведущего научного сотрудника лаборатории химии белка Научно-исследовательского института физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова Отзыв замечаний не содержит;

2. Рольник Любови Зелиховны, д. х. н., проф., профессора кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Отзыв положительный, содержит следующие вопросы и замечания:

– в автореферате на схеме 12 следовало бы расшифровать заместители R^1 , R^2 , R^3 ;

– на стр. 9, 11, 13, 19 номера схем находятся на другой странице.

3. Тухватшина Вадима Салаватовича, к. х. н., доцента кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв замечаний не содержит.

В отзывах отмечается актуальность, высокий теоретический и экспериментальный уровень выполненной диссертационной работы, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Яубасаров Нияз Раисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, Волчо Константин Петрович, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук является высококвалифицированным специалистом в области органической химии, о чем свидетельствуют его научные труды;

Кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 02.00.13 – нефтехимия, Раскильдина Гульнара Зинуровна, доцент кафедры общей, аналитической и

прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» является высококвалифицированным специалистом в области органической химии и нефтехимии.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва) ведутся научные исследования по следующим основным научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования: Создание технологии циклопропанирования напряженных непредельных углеводородов diazometаном в условиях его одновременного генерирования и каталитического разложения. Результаты работ данного коллектива широко известны как в российских, так и международных научных кругах.

Оппоненты имеют соответствующие публикации в журналах из Перечня ВАК и дали свое согласие на оппонирование. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан метод циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов (2-циклопропилиденадамантана, 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилидена и 2,2'-би(адамантанилидена)) с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:5:5, приводящий к образованию полициклических углеводородов;

реализовано взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных Zr-катализируемым карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, под действием CH_2I_2 и Et_3Al с получением моно- и тетразамещенных циклопропанов, перспективных для синтеза функционально замещенных циклопропанов;

установлено, что карбеноид алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ проявляет высокую активность по отношению спиро[2.4]гепта-4,6-диену и фульвенам, но не взаимодействует с циклогептатриеном, 1,5-циклооктадиеном и циклооктатетраеном.

предложен 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. Показано, что высокого выхода замещенных циклопропиламинов из замещенных аллиламинов удается достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 в растворе CH_2Cl_2 при условии дробного добавления раствора CH_2N_2 в течение 6 часов.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что:

описана каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений, приводящая к селективному образованию замещенных циклопропанов с хорошим выходом;

обосновано предположение о том, что компланарное расположение двойных связей способствует уменьшению барьера активации реакции циклопропанирования в случае 1,3-диеновых соединений;

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

разработаны новые эффективные методы синтеза ранее труднодоступных циклопропановых и полициклопропановых соединений;

предложен новый метод получения трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан-5-спироциклопропана без использования катализаторов на основе переходных металлов;

впервые разработаны методы синтеза производных трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан-5-спироциклопропана из замещенных фульвенов под действием CH_2N_2 и Et_2AlI .

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальная работа выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов структурных исследований. Строение всех впервые полученных веществ доказано методами ^1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, в том числе с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для всех новых индивидуальных соединений проведен элементный анализ. В ходе выполнения работы использовались современные методы органического синтеза. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, хроматографии и кристаллизации;

теория построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея базируется на анализе отечественной и зарубежной литературы по синтезу функционально замещенных циклопропанов и полициклопропановых соединений;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях;

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

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, *приведенных в диссертационной работе*, подготовке научных статей, тезисов к публикации, апробации работы и написании диссертации. В совместных публикациях автору Яубасарову Н.Р. принадлежат все результаты и выводы, изложенные в диссертации.

На заседании 11 марта 2020 г. диссертационный совет пришел к выводу, что совокупность защищаемых положений позволяет заключить, что диссертация Яубасарова Нияза Раисовича «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений» имеет важное научное и практическое значение для решения актуальных проблем органической химии. Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача по разработке эффективных методов синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, генерируемого при помощи реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$. Диссертационная работа 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 11 марта 2020 г. (протокол № 23) диссертационный совет принял решение присудить Яубасарову Ниязу Раисовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 23, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Д 002.198.02, д.х.н., проф.



 / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.198.02, д.х.н.

 / Фризен Анна Константиновна

11 марта 2020 г.