

На правах рукописи



ВЯТКИН АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**Ср₂ZrCl₂-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ S- И Se-СОДЕРЖАЩИХ АЛКИНОВ
С ТРИМЕТИЛ- И ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук).

Научный руководитель	Кадикова Рита Назифовна кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
Официальные оппоненты:	Зайцев Кирилл Владимирович доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Ерохин Кирилл Сергеевич кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук»
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» (г. Нижний Новгород)

Защита диссертационной работы состоится «18» июня 2025 года в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2025/03/VyatkinAV_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Реакция карбометаллирования ацетиленовых соединений является одним из эффективных методов синтеза широкого спектра различных классов органических соединений. Стере- и региоселективное одностадийное присоединение металлоорганических соединений к алкинам является весьма ценной в синтетическом плане реакцией, поскольку приводит к одновременному образованию металл-углеродной и углерод-углеродной связей. Особое синтетическое значение имеет Zr-катализируемая реакция метилалюминирования ацетиленов по Негиши, которая в комбинации с Pd- и Ni-катализируемыми реакциями кросс-сочетания представляет собой ценный инструмент для получения важнейших мономеров, построения изопреноидных фрагментов, входящих в состав многочисленных природных соединений. На сегодняшний день метилалюминирование алкинов довольно подробно изучено. Однако круг вовлеченных в нее ацетиленовых соединений до момента представленного исследования ограничивался терминальными ацетиленами, гетероарилацетиленами, содержащими атомы O, S, Cl, и Si и гомопропаргиловыми спиртами. Реакция Джемилева является уникальным примером регио- и стереоселективного получения алюминия- и магнезациклических соединений с двумя высокоактивными металл-углеродными связями в металацикле. Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленовых производных по Джемилеву представлено карбоалюминированием 1,2-дизамещенных ацетиленов, замещенных ацетиленовых спиртов, аминов и фосфинов. Таким образом, до выполнения диссертационного исследования в литературе не было известно ни одного примера карбоалюминирования S- и Se-содержащих ацетиленов - 1-алкинилзамещенных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов. Несмотря на множество существующих подходов к получению алкенильных производных сульфидов и селенидов, стереоселективный синтез до сих пор является актуальной проблемой. Алкенилсульфиды и селениды играют важную роль в синтезе биологически активных природных и синтетических органических соединений. Осуществление Zr-катализируемых реакций карбоалюминирования S- и Se-содержащих ацетиленовых соединений позволит разработать селективные одnoreакторные методы получения алкенилсульфидов и селенидов. Расширение круга вовлекаемых в реакцию карбоалюминирования функционально замещенных алкинов является одним из ключевых факторов ее синтетической востребованности. В приложении к планируемому к синтезу S- и Se-замещенных алюминийорганических соединений ациклического и циклического строения, содержащих высокоактивные металл-углеродные связи, следует добавить такие важные преимущества карбоалюминирования, как широкий спектр и многообразие полифункциональных олефинов, которые могут быть получены в конечном итоге. Таким образом, изучение Zr-катализируемых реакций карбоалюминирования алкенильных производных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов является важной и актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-33-60167 и № 16-33-00403), а также в рамках государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0076.

Степень разработанности темы диссертационного исследования.

Карбометаллирование алкинов с использованием реакции метилалюминирования по Негиши и реакции Джемилева являются основой современного каталитического карбоалюминирования ацетиленовых соединений и получили широкое распространение в синтезе натуральных продуктов и множества сложных органических молекул, применяемых в медицине и различных отраслях человеческой деятельности. Карбоалюминирование функционально замещенных ацетиленов является перспективным методом для создания универсальной методологии синтеза полифункционализированных олефиновых соединений. На сегодняшний день хорошо изученными реакциями карбоалюминирования гетероатомзамещенных ацетиленов являются метилалюминирование ацетиленовых спиртов и циклоалюминирование алкинильных производных фосфинов, аминов и спиртов. Однако до настоящего исследования в литературе отсутствовали примеры реакций карбоалюминирования алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов. Дальнейшие реакции функционализации промежуточных S- и Se-содержащих алкенилаланов представляют несомненный интерес для разработки одnoreакторных методов получения полифункциональных замещенных олефинов. В связи с этим изучение Zr-катализируемых реакций алкинильных производных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с триалкилаланами является важной задачей.

Соответствие паспорта заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы Вяткина А. В. соответствует паспорту специальности ВАК РФ 1.4.3. Органическая химия: п. 2 – «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

Цель исследования. Разработка селективных методов получения серо- и селенсодержащих алкенов на основе Cp_2ZrCl_2 -катализируемых реакций карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов.

Задачи исследования. В рамках выполнения диссертационного исследования определены следующие задачи:

1) разработка селективных методов синтеза β,β -дизамещенных винилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов на основе Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 1-алкинилсульфонов, 1-алкинилсульфоксидов, 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилселенидов с триметилалюминием.

2) разработка селективных одnoreакторных методов получения замещенных алкенилсульфидов различного строения на основе реакции S-метилметантиосульфата с 1-алкенилаланами, полученными метил-, цикло- и гидроалюминированием терминальных и дизамещенных алкинов;

3) осуществление Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций 2-алюминийэтилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфоксидов, 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилселенидов с помощью Et_3Al ;

4) разработка селективных одnoreакторных методов получения замещенных 1-алкенилселенидов различного строения на основе функционализации 1-алкенилаланов, образующихся *in situ* в реакции метилалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов, с помощью органических диселенидов.

Научная новизна. Из проведенного исследования следует, что наличие сульфидной, сульфоксидной, сульфоновой и селенидной групп, непосредственно связанных с тройной связью, не препятствует карбоалюминированию тройной связи S- и Se-содержащих ацетиленовых соединений в условиях циркониевого катализа. Показано, что S-метилметантиосульфонат и органические диселениды являются эффективными электрофильными реагентами для функционализации 1-алкенилаланов. Впервые осуществлено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфонов с регио- и стереоселективным получением алкил- и арилзамещенных (Z)-винилсульфонов. Разработаны новые эффективные методы синтеза β,β -дизамещенных винилсульфидов на основе Zr-катализируемых реакций метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов. Предложены региоселективные одnoreакторные методы превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в алкил- и арилзамещенные (E)-винилсульфиды, основанные на Zr- и Ti-катализируемых реакциях цикло-, метил- и гидроалюминирования алкинов с последующим сульфированием под действием S-метилметантиосульфоната. Впервые осуществлено 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов и селенидов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 с региоселективным образованием (1Z)-алкенилсульфидов и селенидов. Разработан региоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (Z)-винилселенидов на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов. Предложены селективные одnoreакторные методы превращения ацетиленов в алкил- и арилзамещенные (E)-винилселениды на основе комбинации реакций метилалюминирования ацетиленов по Негиши и функционализации 1-алкенилаланов с помощью органических диселенидов.

Теоретическая значимость. Впервые осуществлены реакции 1-алкинилзамещенных сульфонон, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с триметил- и триэтилалюминием с участием катализатора Cr_2ZrCl_2 . Высоко региоселективное каталитическое карбоалюминирование 1-алкинилсульфонон, сульфидов и селенидов под действием триметил- и триэтилалюминия в серо- и селенсодержащие (Z)-олефины свидетельствует об устойчивости сульфононой, сульфидной и селенидной групп в условиях алюминийорганического синтеза в присутствии комплексов низковалентного циркония. В отличие от сульфононой группы, сульфоксидная группа в структуре 1-алкинилсульфоксидов подвергается восстановлению до сульфидной в реакциях с триметил- и триэтилалюминием под действием цирконоценового катализатора. Однако дальнейшие одnoreакторные метил- и 2-

алюминийэтилалюминирование формирующихся *in situ* 1-алкинилсульфидов позволяют осуществить высокоселективное получение (1*Z*)-алкенилсульфидов из 1-алкиниисульфоксидов. Показано, что *S*-метилметантиосульфонат, а также диалкил- и диарилдиселениды являются эффективными реагентами для регио- и стереоселективной замены атома алюминия в 1-алкенилаланах, полученных на основе Zr- и Ti-катализируемых реакций карбо- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов, на атомы серы и селена. Таким образом, фундаментальная значимость проведенного исследования заключается в разработке новых подходов к синтезу серо- и селенсодержащих три- и тетразамещенных олефинов на основе построения углерод-углеродной, углерод-сульфидной и углерод-селенидной связей с помощью Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций метил- и 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфонон, сульфоксидов, сульфидов и селенидов.

Практическая значимость. Разработана новая эффективная методология синтеза ранее неописанных и труднодоступных серо- и селенсодержащих алюминийорганических соединений, а также селективных методов получения (1*Z*)- и (1*E*)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов на основе одnoreакторного превращения ацетиленов в условиях циркониевого катализа. Разработанные эффективные методы синтеза функционально замещенных олефиновых соединений различного строения перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе новых химических технологий получения серо- и селенсодержащих олефинов, биологически активных соединений и различных материалов. Предложенный высокоселективный одnoreакторный метод получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов, основанный на последовательных реакциях метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши и функционализации образующихся длинноцепочечных *O*-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов, может лежать в основе синтеза новых селенсодержащих антиоксидантов.

Методология и методы исследования. Реализация запланированных задач осуществлена с помощью использования современных методов металлокомплексного катализа, классических методов исследования и определения строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (^1H и ^{13}C) и двумерная гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия в инфракрасной области, элементный анализ).

Положения, выносимые на защиту.

1. Регио- и стереоселективные методы синтеза алкил- и арилзамещенных (*Z*)-винилсульфонон, сульфидов и селенидов с помощью Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций метилалюминирования 1-алкинилсульфонон, сульфоксидов, сульфидов и селенидов под действием Me_3Al .

2. Селективный одnoreакторный метод получения (1*E*)-алкенилсульфидов на основе функционализации 1-алкенилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната.

3. Регио- и стереоселективная Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов и селенидов с помощью Et_3Al .

4. Селективный одnoreакторный метод превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в (1*E*)-алкенилселениды на основе реакции 1-алкенилаланов с диалкил- и диарилдиселенидами.

Степень достоверности и апробация полученных результатов.

Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается применением физико-химических методов идентификации структуры и чистоты продуктов реакций и исходных веществ, в том числе одномерной (^1H и ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии.

Материалы диссертации представлены на XX Молодежной школе-конференции по органической химии (2017 г., Казань), на X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (II школа-конференция «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами», 2017 г., Санкт-Петербург), на VII Молодежной Конференции ИОХ РАН (2017 г., Москва), на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (в 5 т. Т. 1. Фундаментальные проблемы химической науки, г. Екатеринбург, 2016 г.), на Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург (пос. Репино), 2016 г.) и на Байкальской школе-конференции по химии: Сборник тезисов докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018.

Личный вклад автора. Автором работы совместно с научным руководителем к.х.н. Кадиковой Р. Н. и д.х.н., доц. Рамазановым И. Р. сформулированы тема диссертационного исследования, ее цели и задачи. Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных публикаций, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и цитируемых в системах Web of Science и Scopus, а также тезисы 7 докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 189 страницах машинописного текста, включает 88 схем, 2 рисунка и 1 таблицу. Текст работы содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы (183 наименования).

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность за поддержку в выборе тематики диссертационного исследования члену-корреспонденту РАН Джемилеву У. М., за методическую помощь д.х.н., доц. Рамазанову И. Р., за

проведение ЯМР экспериментов и помощь в обсуждении полученных результатов Тюмкиной Т. В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена актуальность диссертационного исследования и сформулированы цель и задачи работы. В **1-й главе** представлен литературный обзор, в котором приведены сведения о карбометаллировании ацетиленовых производных элементов группы VIA под действием комплексов переходных металлов. **2-я глава** посвящена изучению Cp_2ZrCl_2 -катализируемых реакций S- и Se-содержащих алкинов с Me_3Al и Et_3Al . В **3-й главе** приведены методики Zr-катализируемых реакций метил- и 2-алюминийэтилалюминирования алкинилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с помощью Me_3Al и Et_3Al , методика получения исходных 1-алкинилсульфонов, а также условия реакции иодиолиза, сульфирования и селенирования 1-алкенилаланов. В **3-й главе** также представлены данные одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии синтезированных соединений.

1. Cp_2ZrCl_2 -катализируемая реакция метилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al

Реализацию диссертационного исследования начали с изучения Zr-катализируемой реакции замещенных 1-алкинилсульфонов с Me_3Al . Было показано, что реакция 1-алкинилсульфонов **1** с 6 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cp_2ZrCl_2 в среде дихлорметана за 18 ч после дейтеролиза или гидролиза дает β,β -замещенные (1Z)-алкенилсульфоны **3a-d**, **4a** с высоким выходом (Схема 1).

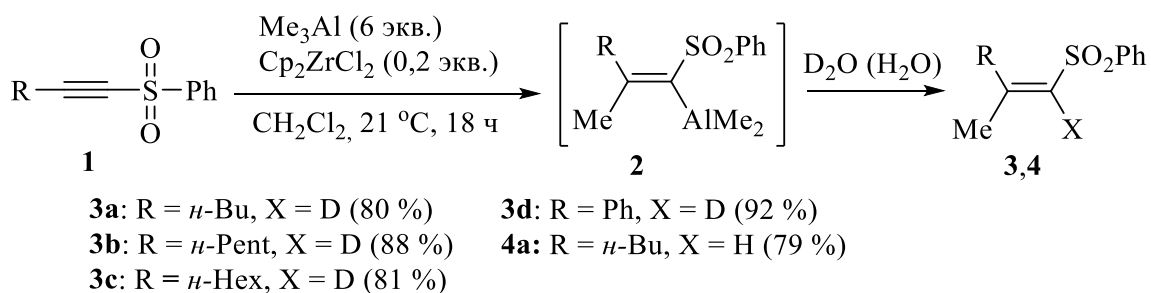


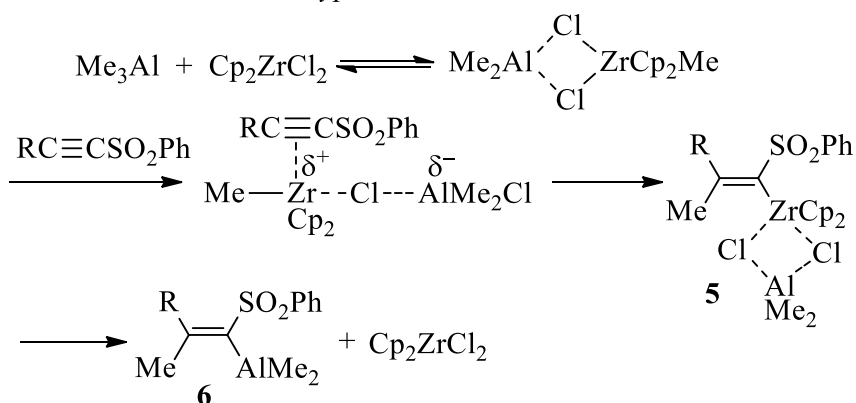
Схема 1 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфонов

Реакция образования замещенных (1Z)-алкенилсульфонов **3a-d**, **4a** проходит с высокой регио- и стереоселективностью. При взаимодействии (гекс-1-ин-1-илсульфонил)бензола **1a** с 4 экв. Me_3Al в растворе дихлорметана в присутствии 1 экв. Cp_2ZrCl_2 конверсия исходного 1-алкинилсульфона через сутки составляла 54 % с образованием соответствующего 1-алкенилсульфида **4a** с выходом 47 %. Из проведенного эксперимента следует, что для полной конверсии исходного 1-

алкинилсульфона необходимо использование 6 экв. Me_3Al и 0,2 экв. Cp_2ZrCl_2 (Схема 1). Возможно, необходимость использования избытка Me_3Al (6 экв.) для полной конверсии 1-алкинилсульфонов, обусловлена координационным взаимодействием между молекулой Me_3Al и сульфоновой группой. Использование гексана в качестве растворителя также не препятствовало реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов с помощью 6 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cp_2ZrCl_2 .

Согласно предполагаемой схеме 2, алкилирование Cp_2ZrCl_2 с помощью Me_3Al приводит к генерации $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}$, ассоциированного с молекулой Me_2AlCl .

уравнение 1:



уравнение 2:

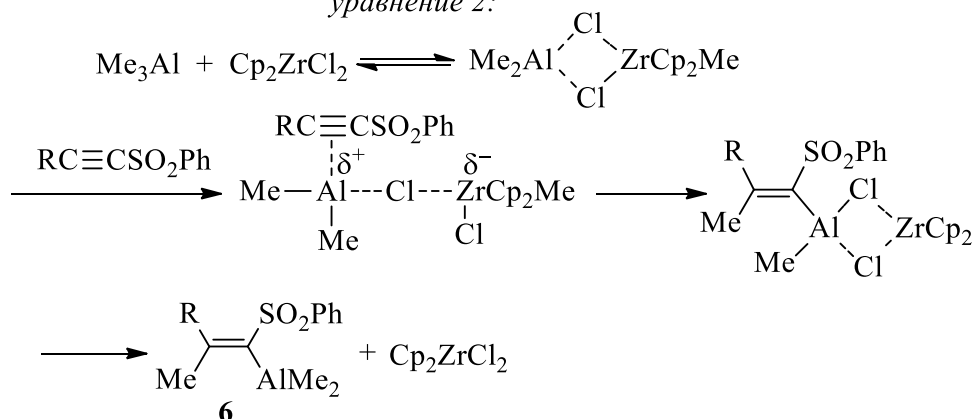


Схема 2 – Схема предполагаемого механизма метилалюминирования 1-алкинилсульфонов

Дальнейшее метилциркониование молекулы 1-алкинилсульфона дает 1-алкенилциркониоевое производное 5. Переметаллирование 5 с помощью Me_2AlCl приводит к образованию 1-алкенилалана 6 и регенерации Cp_2ZrCl_2 (Схема 2, уравнение 1). Согласно предложенной Негиши концепции метилалюминирования нефункционализированных алкинов,¹ возможно и прямое присоединение метильной группы и алюминийорганического фрагмента MeAlCl молекулы Me_2AlCl к тройной связи ацетиленовой молекулы. В связи с этим образование 1-алкенилалана 6 можно

¹ Yoshida, T. Mechanism of the zirconium-catalyzed carboalumination of alkynes. Evidence for direct carboalumination / T. Yoshida, E. Negishi // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103. – P. 4985-4987.

представить и как результат метилалюминирования молекулы 1-алкинилсульфона с помощью Me_2AlCl , координированного метилцирконоценхлоридом (Схема 2, уравнение 2). Таким образом, нами впервые осуществлено регио- и стереоселективное Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование замещенных 1-алкенилсульфонов под действием Me_3Al .

2. Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов

В продолжение исследований реакций карбоалюминирования серосодержащих ацетиленов изучена реакция метилалюминирования 1-алкинилсульфидов. Установлено, что замещенные 1-алкинилсульфиды **7a-c** взаимодействуют с 3 экв. Me_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 , образуя после дейтеролиза или гидролиза β,β -замещенные (1Z)-винилсульфиды **9a,c** и **10a-c** с высоким выходом (Схема 3).

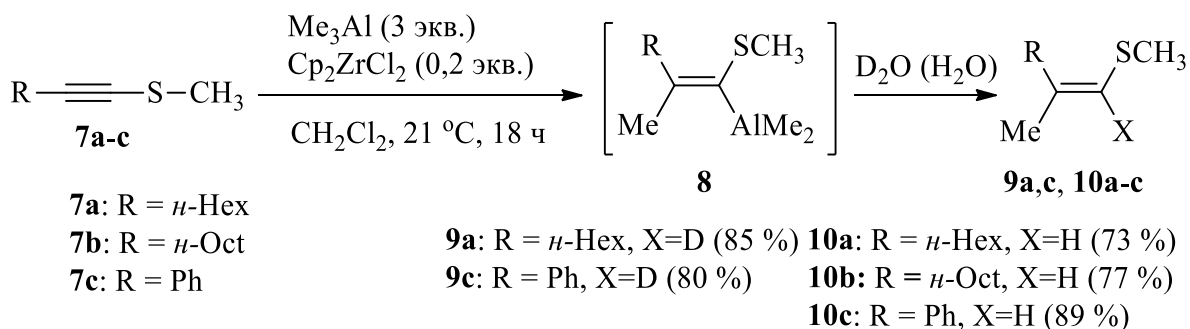


Схема 3 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфидов

Ранее в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН было показано, что реакция 1-этил-3-алкилалюминациклопентанов, полученных *in situ* в Zr-катализируемой реакции циклоалюминирования α -олефинов, с тионилхлоридом не дает тетрагидротиофенокислы, а сопровождается селективным образованием 3-алкилтетрагидротиофенов.² В связи с этим, было интересно изучить характер превращения 1-алкинилсульфоксидов в условиях реакции метилалюминирования. После добавления к 1-алкинилсульфоксиду **11b** 3 экв. Me_3Al в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 в среде дихлорметана с последующим гидролизом через 20 мин из реакционной массы был выделен дец-1-ин-1-ил(метил)сульфид **12b**, идентичный по структуре соединению **7b** на схеме 3, с выходом 79 % (Схема 4).

² Dzhemilev, U.M. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentanes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles / U.M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov, R.R. Gilyazev, L.O. Khafizova // Tetrahedron. – 2004. – 60. – P. 1281–1286.

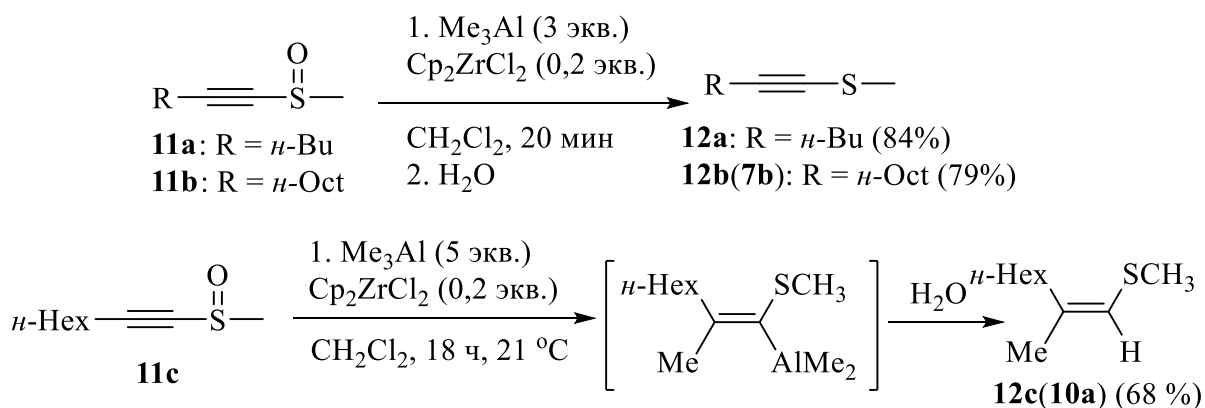


Схема 4 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфоксидов

Согласно предполагаемой схеме 5 превращение 1-алкинилсульфоксидов в 1-алкинилсульфиды в условиях реакции метилалюминирования ацетиленов происходит следующим образом. В результате взаимодействия Cl_2ZrCp_2 с Me_3Al может генерироваться Me_2AlCl **13**, координированный с метилцирконоценхлоридом.

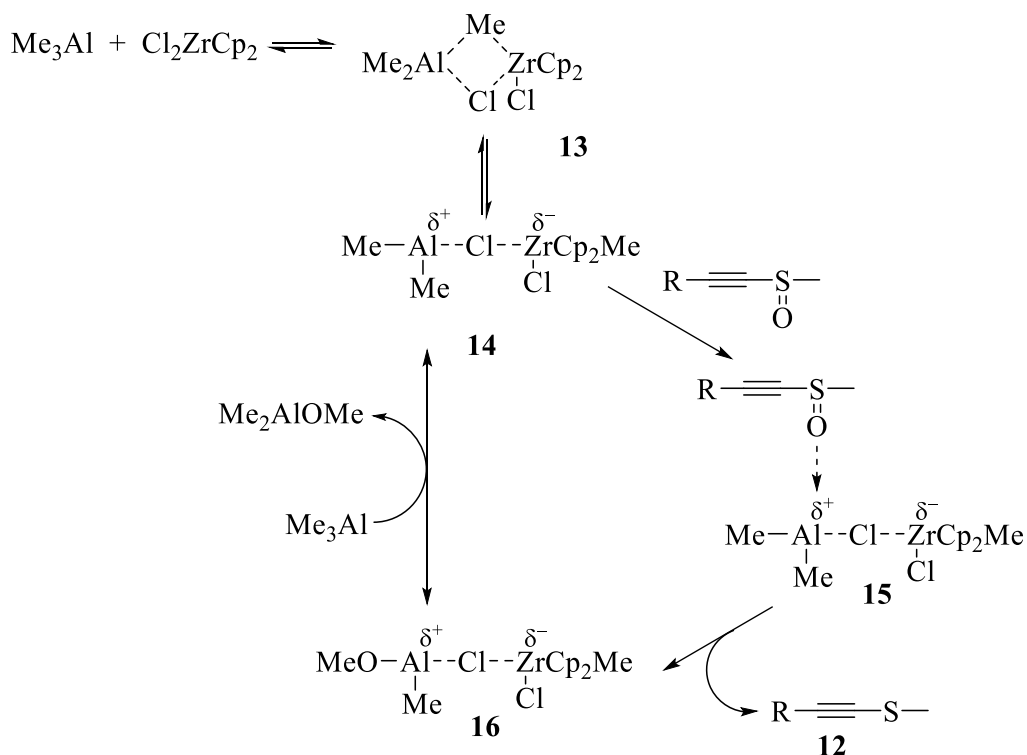


Схема 5 – Восстановление 1-алкинилсульфоксидов в 1-алкинилсульфиды в условиях реакции метилалюминирования

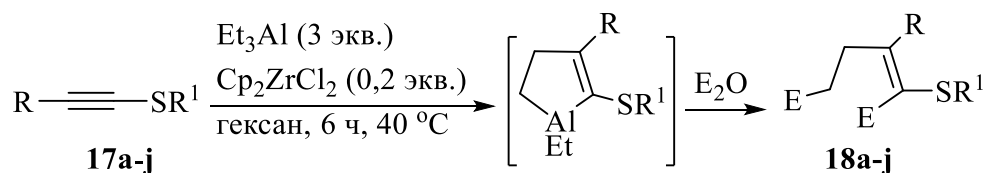
Дальнейшая реакция комплекса **14** с 1-алкинилсульфоксидом может привести к образованию интермедиата **15**, который, в результате отщепления молекулы MeOAlMeCl **16**, координированного с метилцирконоценхлоридом, генерирует 1-алкинилсульфид **12**. Дальнейшее взаимодействие комплекса **16** со второй молекулой Me_3Al приводит к регенерации комплекса **14** и замыканию каталитического цикла. Необходимо подчеркнуть, что увеличение количества, используемого в реакции

Me_3Al до 5 экв., позволяет осуществить метилалюминирование образующегося *in situ* 1-алкинилсульфида с образованием 1-алкенилсульфида. Так, реакция 1-(метилсульфинил)окт-1-ина **11c** с 5 экв. Me_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 через 18 ч после гидролиза дает метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфид **12c(10a)** с выходом 68% (Схема 4).

Таким образом, нами разработан эффективный регио- и стереоселективный метод получения 1-алкенилсульфидов на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и сульфоксидов.

3. Cr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов с помощью Et_3Al

Из проведенного исследования следует, что Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция Me_3Al и таких серосодержащих ацетиленов, как замещенные 1-алкинилсульфоны, сульфоксиды и сульфиды, сопровождается регио- и стереоселективным образованием (1Z)-алкенилсульфонов и (1Z)-алкенилсульфидов. В продолжение исследований по карбометаллированию серосодержащих ацетиленов с помощью триалкилаланов, изучена Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция 1-алкинилсульфидов с Et_3Al . Установлено, что реакция 1-алкинилсульфидов **17** с 3 экв. Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 в растворе гексана при 40 °С за 6 ч приводит после гидролиза или дейтеролиза к региоселективному образованию (1Z)-алкенилсульфидов **18a-j** (Таблица 1). Следует отметить, что наличие алкоксизаместителя в ароматическом кольце молекулы ((4-метоксифенил)этинил)(пропил)сульфида **17g** также не препятствовало реакции 2-алюминийэтилалюминирования с образованием 1-алкенилсульфида **18g** с выходом 62 % (пример 7, Таблица 1). Одинаково селективно проходило карбоалюминирование 1-алкинилсульфидов **17b**, **17e** и **17h** с электроноакцепторной фенильной и стерически объемным *втор*-бутильным заместителями при атоме серы с образованием соответствующих 1-алкенилсульфидов **18b** (57 %), **18e** (59 %) и **18h** (71 %). Однако в случае 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов, содержащих электроноакцепторный фенильный заместитель при тройной связи (примеры **18d**, и **18g**, Таблица 1) или при атоме серы молекулы 1-алкинилсульфида **17** (примеры **18b** и **18e**, Таблица 1), наблюдалось снижение выхода образующихся β,β -дизамещенных винилсульфидов (56-62 %). В случае карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов с циклопропильным и алкильным заместителем при тройной связи и атоме серы молекулы алкина **17** наблюдались наиболее высокие выходы образующихся 1-алкенилсульфидов (64-73 % для **18a**, **18c**, **18f**, **18h**, **18i**, **18j**, Таблица 1).

Таблица 1 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилсульфидов с Et₃Al

Пример	1-алкенилсульфид	R	R ¹	E	Выход, %
1	18a	цикло-Pr	n-Bu	D	70
2	18b	цикло-Pr	Ph	D	57
3	18c	n-Oct	Me	D	69
4	18d	Ph	n-Hept	D	56
5	18e	n-Hex	Ph	D	59
6	18f	n-Hex	n-Pr	D	73
7	18g	n-MeOPh	n-Pr	D	62
8	18h	n-Hex	втор-Pr	D	71
9	18i	n-Hex	n-Hept	D	64
10	18j	n-Oct	Me	H	72

Возможно, в целом умеренный выход 1-алкенилсульфидов **18a-j** обусловлен частичным разложением исходных ацетиленов по связи S–C(sp) под действием низковалентных комплексов циркония. В случае реакции с гептил(фенилэтинил)сульфидом, после дейтеролиза реакционной массы наряду с дидейтерированным производным **18d** (56 %) обнаружили гептан-1-тиол-*d* в количестве 8 %. Наличие в соединениях **18a-i** двух атомов дейтерия в соответствующих положениях указывает на то, что взаимодействие 1-алкинилсульфидов с Et₃Al в условиях цирконоцевого катализа проходит по пути 2-алюминийэтилалюминирования. Исходя из известных экспериментальных данных по циклоалюминированию нефункционализированных ацетиленов, мы предположили, что 1-алкенилаланы, генерируемые в реакции 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов, также могут иметь циклическую структуру (Таблица 1). Необходимо отметить, что образующиеся в ходе реакции 1-алкенилаланы – алуминациклопентены, могут быть связаны между собой трехцентровой двухэлектронной связью с образованием димерных форм.

В ходе изучения реакции иодиолиза S-содержащих 1-алкенилаланов, обнаружено, что реакция I₂ с промежуточным алюминийорганическим соединением **20**, образующимся *in situ* в реакции 2-алюминийэтилалюминирования гекс-1-ин-1-ил(пропил)сульфида **19**, дает смесь стереоизомерных моноиодсодержащих (*Z*)- и (*E*)-(2-этил-1-иодгекс-1-ен-1-ил)(пропил)сульфидов (**21a** и **21b**) в соотношении 1 : 1 (Схема 6).

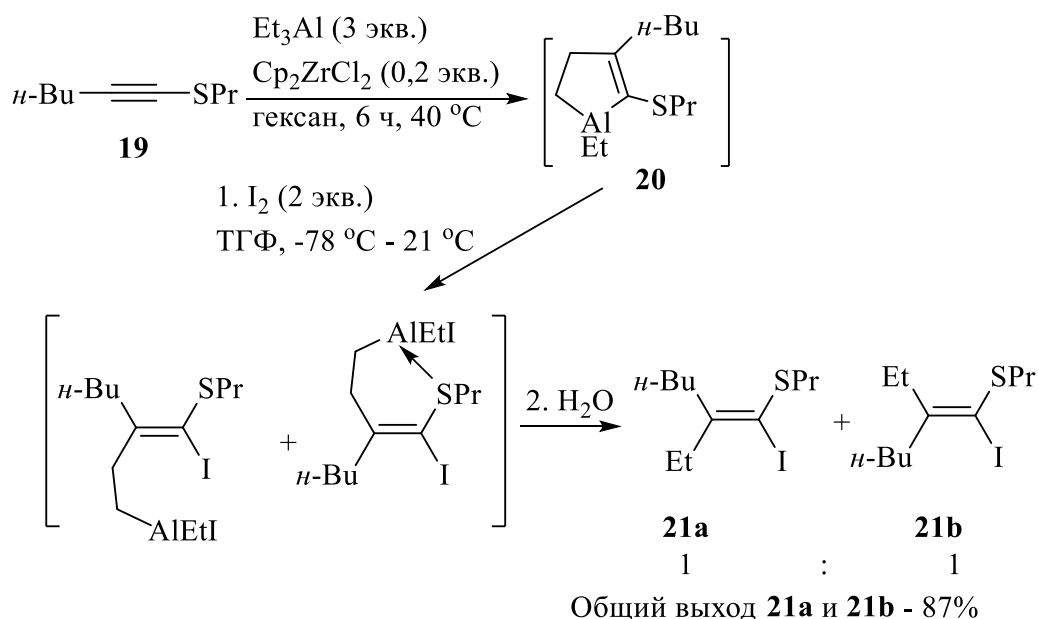


Схема 6 – Реакция иодиолиза продукта 2-алюминийэтилалюминирования гекс-1-ин-1-ил(пропил)сульфида

Возможно, что присутствие электроотрицательных атомов иода и серы у атома углерода двойной связи в молекуле 1-алкенилалана способствует понижению электронной плотности на атомах углерода двойной связи, что в свою очередь, способствует уменьшению энергии активации стадии стереоизомеризации двойной связи. Внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между атомами алюминия и серы может стабилизировать стереоизомерную форму 1-алкенилалана с *E*-конфигурацией двойной связи.

Как и ожидалось, 1-алкинилсульфоксиды подвергались деоксигенированию в условиях Zr-катализируемой реакции 2-алюминийэтилалюминирования. Так, в результате реакции 1-алкинилсульфоксида – 1-(*втор*-бутилсульфинил)окт-1-ина, с 3 экв. Et₃Al в присутствии 20 мол. % Cp₂ZrCl₂ в среде гексана с последующим дейтерололизом через 30 мин из реакционной массы был выделен 1-алкинилсульфид – *втор*-бутил(окт-1-ин-1-ил)сульфан **22a(17h)** (Схема 7). Увеличение используемого в реакции Et₃Al до 7 экв. приводит к последующему 2-алюминийэтилалюминированию образующегося *in situ* продукта восстановления **22a(17h)** с образованием 1-алкенилсульфида **23b(18h)** с выходом 66 %.

Таким образом, нами впервые осуществлена Cp₂ZrCl₂-катализируемая реакция 2-алюминийэтилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфидов с помощью Et₃Al с стерео- и региоселективным образованием (1*Z*)-алкенилсульфидов. Продемонстрировано, что 1-алкинилсульфоксиды в условиях Zr-катализируемой реакции ацетиленов с Et₃Al подвергаются восстановлению до 1-алкинилсульфидов с дальнейшей стерео- и региоселективной реакцией 2-алюминийэтилалюминирования с образованием 2-замещенных (1*Z*)-алкенилсульфидов.

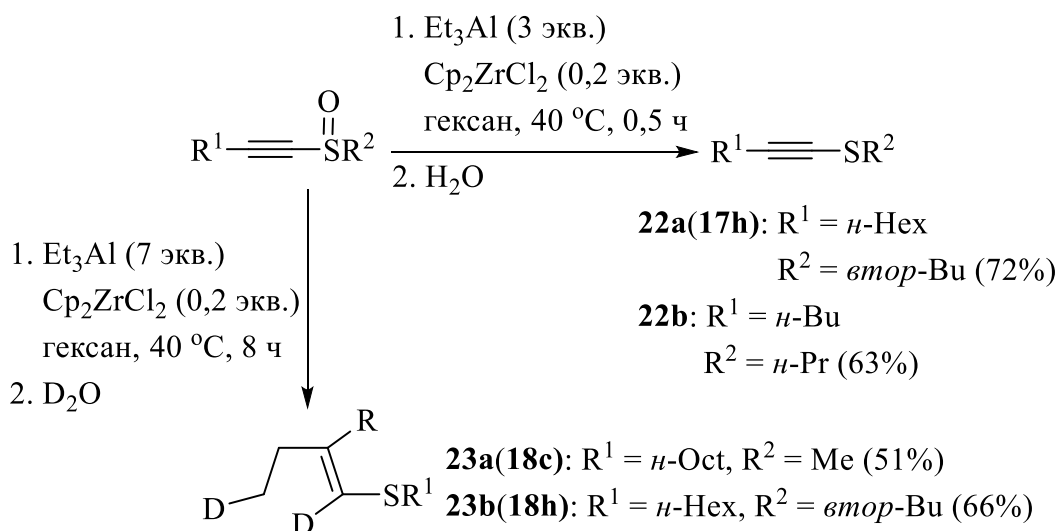


Схема 7 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилсульфоксидов с Et₃Al

4. Функционализация 1-алкенилаланов с помощью метилтиосульфоната

Ранее в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН были разработаны одnoreакторные методы галогенирования и силилирования алкенилаланов с помощью сульфонилгалогенидов и триалкилсилиловых эфиров сульфоновых кислот с селективным получением 1-алкенилгалогенидов и силанов с *E*-конфигурацией двойной связи.^{3,4} Из указанных методов синтеза алкенилсиланов и галогенидов следовало, что осуществление функционализации 1-алкенилаланов с помощью тиоловых эфиров сульфоновых кислот может также позволить разработать одnoreакторные методы превращения ацетиленов в 1-алкенилсульфиды с *E*-конфигурацией двойной связи. И действительно, взаимодействие 1-алкенил(диметил)аланов **24a**, **24b** с *S*-метилметантиосульфонатом при комнатной температуре через 10 мин приводило к регио- и стереоселективному образованию (1*E*)-алкенил(алкил)сульфидов **25a,b** (Схема 8).

Присоединение сульфидной группы проходит с сохранением стереоконфигурации двойной связи, что было подтверждено наличием в NOESY спектре соединения **25a** взаимодействия между атомом водорода при двойной связи и α-атомами водорода *n*-C₆H₁₃ группы. Следует отметить, что для полной конверсии алкенилалана достаточно было использование одного мольного эквивалента тиолового эфира сульфоновой кислоты. Это свидетельствует о том, что превращение проходит только по связи Al-C(sp²) в алкенилалане. По-видимому, это связано с более высокой реакционной способностью Al-C(sp²) связи по сравнению со связью Al-C(sp³), вследствие большей нуклеофильности углеродного атома двойной связи.

³ Ramazanov, I. R. Efficient Halogenation of Unsaturated Organoaluminum Compounds with Sulfonyl Halides / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, U. M. Dzhemilev // Russ. J. Org. Chem. – 2013. – V. 49. – P. 335-340.

⁴ Kadikova, R. N. The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums / R. N. Kadikova, T. P. Zosim, U. M. Dzhemilev, I. R. Ramazanov // J. Organomet. Chem. – 2014. – V. 763. – P. 14-19.

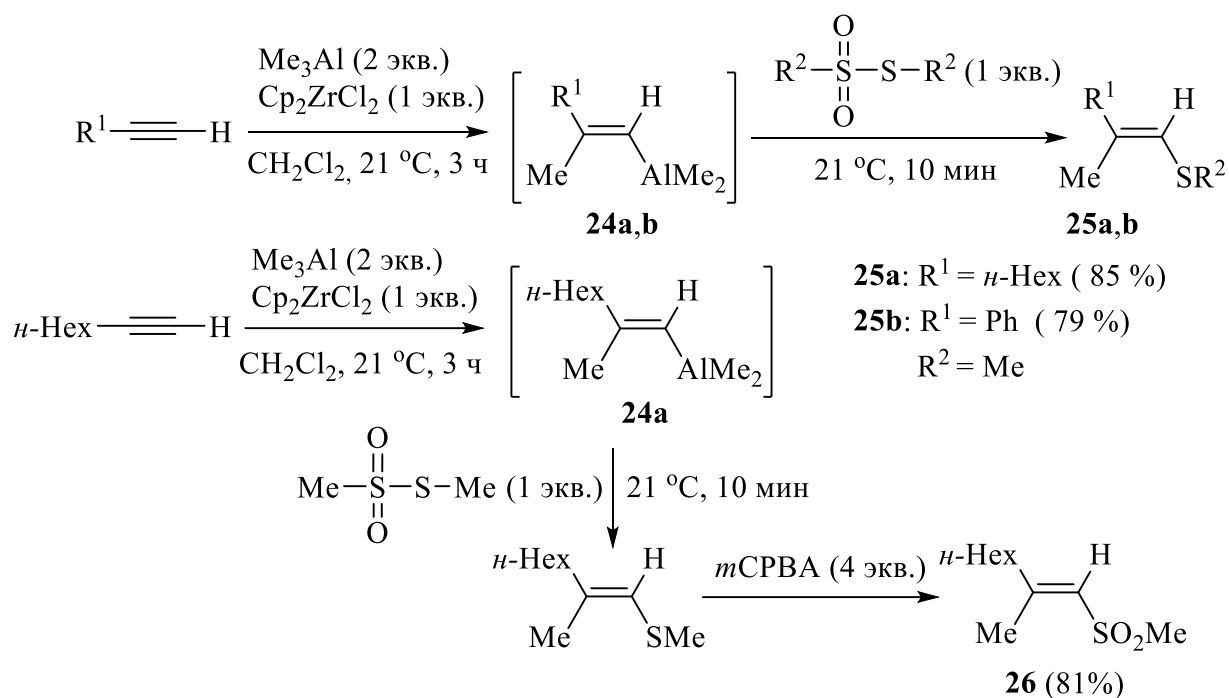


Схема 8 – Реакция 1-алкенил(диметил)аланов с S-метилметантиосульфатом

Последовательное добавление к 1-алкенил(диметил)алану **24a** 1 экв. S-метилметантиосульфата и 4 экв. 3-хлорпероксибензойной кислоты приводит к образованию (E)-2-метил-1-(метилсульфонил)окт-1-ена **26** с выходом 81 % (Схема 8).

Взаимодействие α,β -дизамещенных винилаланов **27a,b** (полученных Ti-катализируемым гидроалюминированием дизамещенных ацетиленов под действием Et₃Al) с 1 экв. S-метилметантиосульфата при комнатной температуре дало через 10 мин алкенилсульфиды **28a,b** с высоким выходом (Схема 9).

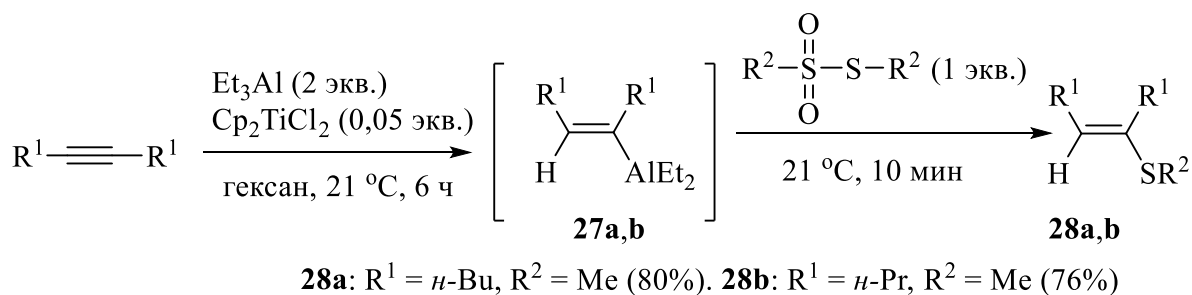
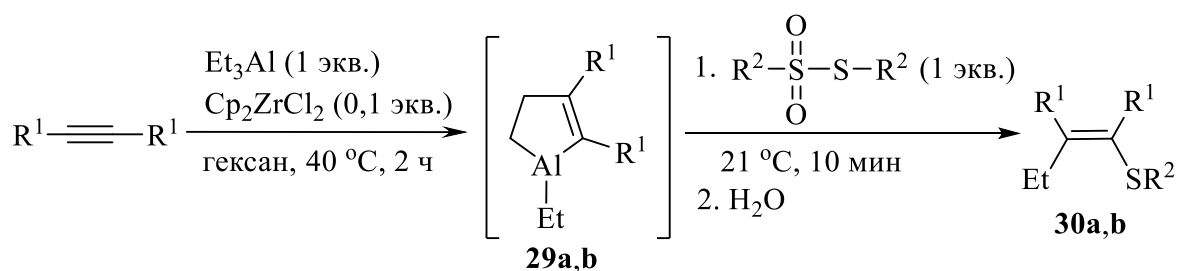


Схема 9 – Функционализация α,β -дизамещенных винилаланов с помощью S-метилметантиосульфата

Взаимодействие алюминачклопентенов **29a,b**, получаемых Zr-катализируемым взаимодействием дизамещенных ацетиленов с Et₃Al, с S-метилметантиосульфатом проходило только по Al-C(sp²) связи предполагаемого металлацикла, давая 1-алкенилсульфиды **30a,b** с высоким выходом (Схема 10).



30a: R¹ = *n*-Pr, R² = Me (73%). **30b:** R¹ = *n*-Bu, R² = Me (69%)

Схема 10 – Реакция α,β,β -тризамещенных винилаланов с *S*-метилметантиосульфидом

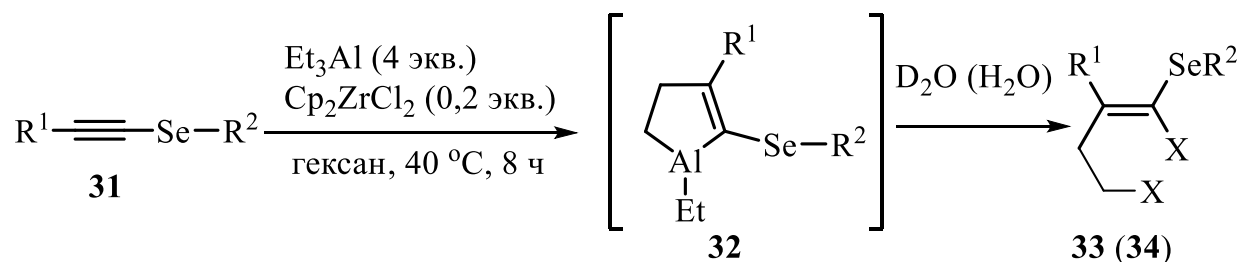
Увеличение количества используемого *S*-метилметантиосульфидата не способствовало образованию продукта дисульфирования. Нужно отметить, что ранее предложенный метод сульфирования алюминациклопент-2-енов с помощью органических дисульфидов, давал продукты сульфирования только по Al-C(sp³) связи металлцикла.⁵ Таким образом, тиоловый эфир сульфоновой кислоты позволяет хемоселективно функционализировать Al-C(sp²) связь циклических α,β,β -тризамещенных винилаланов.

5. Cr₂ZrCl₂-катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилселенидов с помощью Et₃Al

Перекисное окисление липидов является одним из наиболее важных факторов нарушения функции биомембран и причиной возникновения рака, нейродегенеративных и сосудисто-сердечных заболеваний. Органические соединения селена, вследствие низкой электроотрицательности атома селена, являются хорошими акцепторами активных форм кислорода. Главное отличие селена от серы заключается в способности первого выступать в качестве компонента глутатионпероксидазы (GPx) и участвовать в ферментных реакциях восстановления пероксидов, в том числе H₂O₂. SeH-группа селеноцистеина, являющегося структурным звеном кофермента глутатионпероксидазы, способствует проявлению последним свойств ферментного антиоксиданта. Поэтому разработка эффективных методов получения новых селенсодержащих соединений является важной и актуальной задачей. В связи с этим, на следующем этапе исследования изучено Zr-катализируемое карбометаллирование 1-алкинилселенидов.

Обнаружено, что реакция 1-алкинилселенидов **31** с 4 экв. Et₃Al в присутствии 20 мол. % Cr₂ZrCl₂ в растворе гексана при 40 °C за 8 ч после дейтерализации или гидролиза дает замещенные 1-алкинилселениды **33** и **34** с высоким выходом (Схема 11).

⁵ Ramazanov, I.R. One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums / I.R. Ramazanov, R.N. Kadikova, T.P. Zosim, U.M. Dzhemilev // Synthesis. – 2015. – 47. - P. 2670-2676.



X = D: **33a**: R¹ = *n*-Bu, R² = *n*-Bu (81 %)

33b: R¹ = *n*-Pent, R² = *n*-Bu (76 %)

33c: R¹ = *n*-Hex, R² = *n*-Bu (67%)

33d: R¹ = *n*-Oct, R² = *n*-Bu (85 %)

33e: R¹ = Ph, R² = *n*-Bu (73 %)

33f: R¹ = *n*-Hex, R² = *цикло*-Hex (89%)

X = H: **34b**: R¹ = *n*-Pent, R² = *n*-Bu (78 %)

34c: R¹ = *n*-Hex, R² = *n*-Bu (69%)

34d: R¹ = *n*-Oct, R² = *n*-Bu (84 %)

34e: R¹ = Ph, R² = *n*-Bu (66 %)

Схема 11 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилселенидов с Et₃Al

Согласно предполагаемой схеме, изучаемая реакция может инициироваться генерацией этилцирконоценхлорида **35** в результате лигандного обмена между цирконоцендихлоридом и молекулой Et₃Al (Схема 12). Дальнейшее алкилирование интермедиата **35** под действием второй молекулы Et₃Al и диспропорционирование дает биметаллический комплекс **36**, который можно также представить в виде цирконациклопропанового комплекса **37**, стабилизированного молекулой ClAlEt₂. Дальнейшее карбоцирконирующее селенсодержащего ацетиленового субстрата с помощью комплекса **37** сопровождается образованием цирконациклопентена **38**, переметаллирование атома циркония в котором на атом алюминия под действием Et₃Al дает алюминачиклопентен **39**. Дейтеролиз (или гидролиз) **39** приводит к образованию целевого тризамещенного олефина.

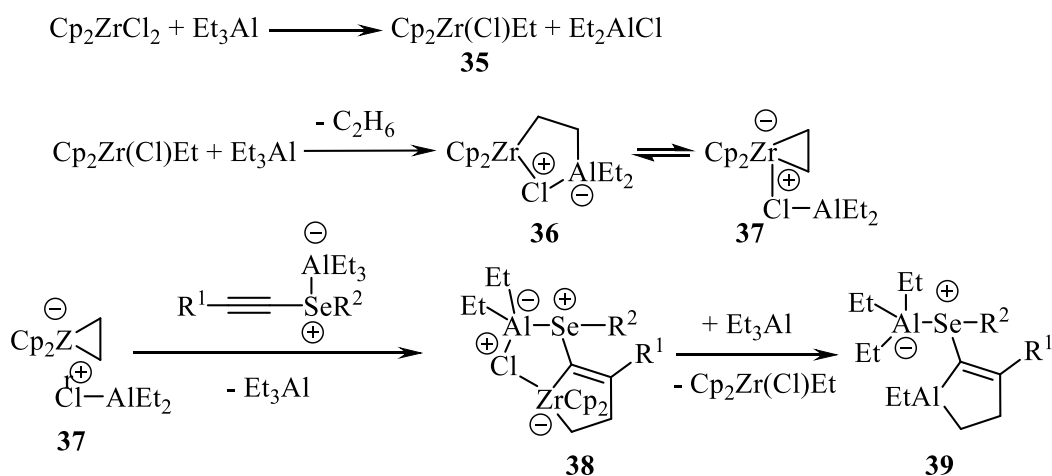


Схема 12 – Схема предполагаемого механизма Zr-катализируемой реакции 1-алкинилселенидов с Et₃Al

6. Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al

В связи с обнаруженной активностью Se-содержащих ацетиленов в реакции с Et_3Al в условиях циркониевого катализа, а также с целью разработки эффективного метода получения 1-алкенилселенидов различного строения, изучено Zr-катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов. Установлено, что реакция замещенных 1-алкинилселенидов **40** с 5 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 в среде дихлорметана за 4 ч после дейтеролиза или гидролиза дает β,β -замещенные винилселениды **41a-e** и **42b** с высоким выходом (Схема 13). Реакция проходит регио- и стереоселективно с получением замещенных (1*Z*)-алкенилселенидов.

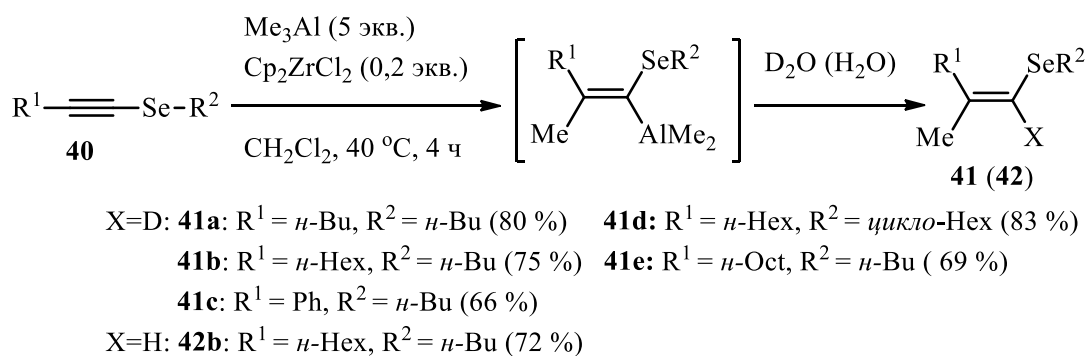


Схема 13 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилселенидов с Me_3Al

При взаимодействии бутил(окт-1-ин-1-ил)селана с 3 экв. Me_3Al в растворе дихлорметана в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 , конверсия исходного 1-алкинилселенида через 4 ч составила 54 %. Следует отметить, что реакция метилалюминирования 1-алкинилселенидов сопровождается частичным разрывом $\text{C}(\text{sp})\text{-Se}$ или $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Se}$ связи под действием Me_3Al с образованием 2-метилзамещенного 1-алкена. Однако образование побочного продукта реакции не превышает 5–10 %.

7. Функционализация замещенных 1-алкенилаланов с помощью органических диселенидов

На следующем этапе выполнения диссертационной работы проведено исследование по разработке эффективного метода создания связи C-Se на основе нового превращения алкенилаланов под действием органических диселенидов. В результате обнаружено, что взаимодействие 1-алкенил(диметил)аланов **43**, полученных метилалюминированием терминальных ацетиленов по Негиши, с 2 экв. органического диселенида при комнатной температуре в течение 18 ч приводит к регио- и стереоселективному образованию (1*E*)-алкенил(алкил)селенидов **44a-f** с высоким выходом (Схема 14). Присоединение селенидной группы проходит с сохранением стереоконфигурации двойной связи.

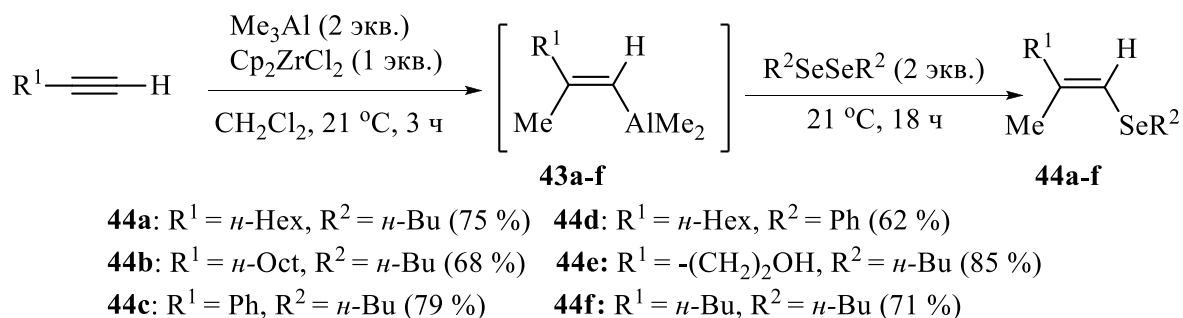


Схема 14 – Функционализация β,β-дизамещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

Одинаково эффективно проходило селенирование β,β-дизамещенного 1-алкенилалана **43d** с помощью дифенилдиселенида с образованием соответствующего 1-алкенилселенида **44d** с выходом 62 %. Также установлено, что органические диселениды позволяют функционализировать гидроксилзамещенный алкенилалан **43e**, полученный метилалюминированием бут-3-ин-1-ола. ω-Гидроксиалкилзамещенные винилселениды могут представлять дальнейший интерес как синтоны для синтеза селенсодержащих антиоксидантов. В связи с этим, осуществлена реакция селенирования длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов **50**, полученных Cp₂ZrCl₂-катализируемым метилалюминированием длинноцепочечных ацетиленовых спиртов **49** (тетрадец-13-ин-1-ол, гексадец-15-ин-1-ол), с помощью 2 экв. диарилдиселенида при 23 °С с селективным образованием после гидролиза ω-гидроксилзамещенных винилселенидов **59** (Схема 15). Синтез исходных ω-гидроксилзамещенных терминальных ацетиленов **49** был осуществлен в четыре стадии из додекан-1,12-диола **45a** и тетрадекан-1,14-диола **45b** по известным методикам.

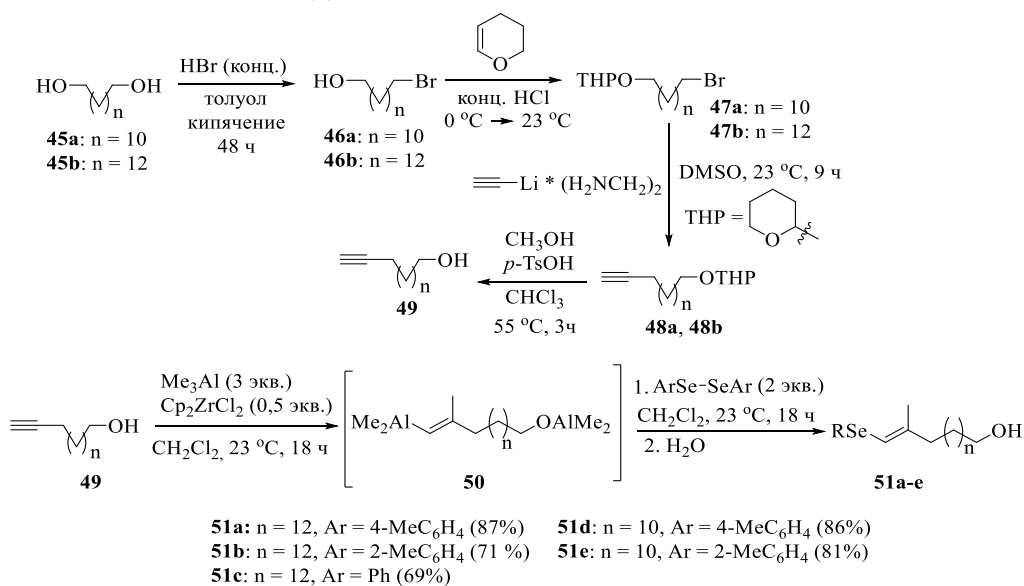


Схема 15 – Селенирование длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью органических диселенидов

С целью увеличения выхода ненасыщенных селеносодержащих соединений **51** было изучено взаимодействие *in situ* образующихся длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов **50** с органическими диселенидами в различных растворителях (Схема 16). Для замены растворителя раствор соединения **50a** вакуумировали при 1 мм рт.ст. в течение 30 минут и добавляли 3 мл гексана или толуола. Установлено, что взаимодействие 2 экв. ди(*пара*-толил)диселенида с 1-алкенилаланом **50a** в растворе гексана или толуола сопровождается образованием 1-алкенилселенида **51a** с выходом 76 % и 73 %, соответственно.

Таким образом, селенирование соединения **50a** проходит практически с одинаковой эффективностью как в хлористом метиле (Схема 15), так и в гексане или толуоле.

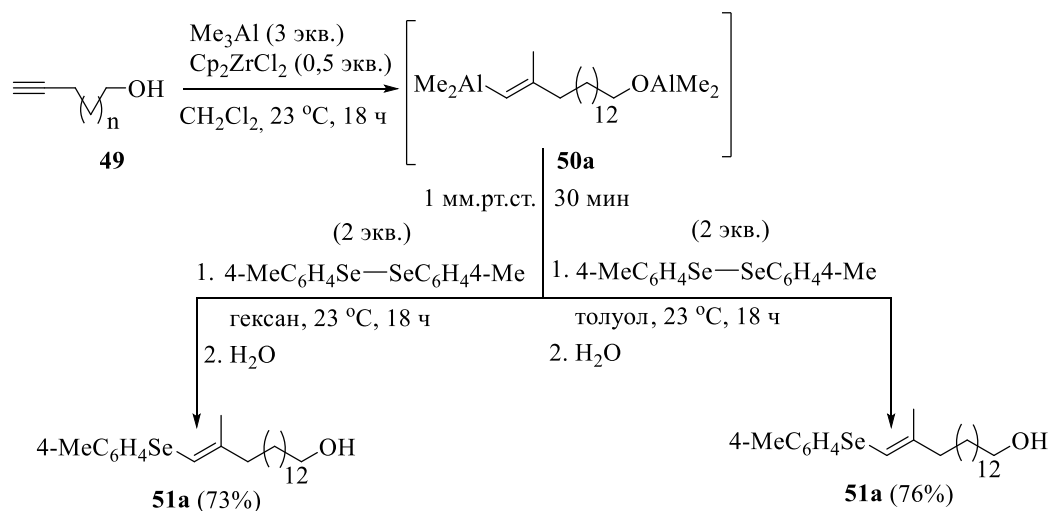
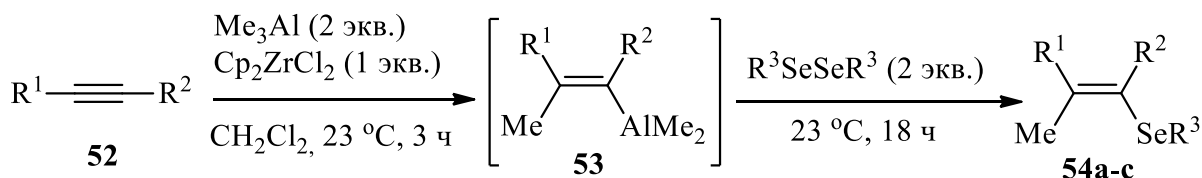


Схема 16 – Селенирование длинноцепочечных 1-алкенил(диметил)аланов с помощью органических диселенидов

Известно, что диалкилзамещенные ацетилены **52** под действием Me_3Al и Cp_2ZrCl_2 легко превращаются в α,β,β -тризамещенные винилаланы **53**, селенирование которых с помощью разработанного нами метода под действием 1 экв. диалкилдиселенида сопровождается селективным образованием (1*E*)-алкенилселенидов **54a-c** с высокими выходами (67–84 %) (Схема 17).



54a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-Pr}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$ (67 %) **54c:** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-Pr}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (84 %)

54b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$ (78 %)

Схема 17 – Селенирование α,β,β -тризамещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы выполнена программа фундаментальных исследований, направленных на изучение Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции карбоалюминирования 1-алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с помощью триметил- и триэтилалюминия с получением ранее неописанных в литературе S- и Se-содержащих 1-алкенилаланов, гидролиз которых ведет к селективному образованию 1-алкенильных производных сульфидов, сульфонов и селенидов.

Исходя из проведенного исследования, направленного на изучение поведения S- и Se-содержащих ацетиленов в условиях Zr-катализируемого алюминийорганического синтеза, а также на основе изучения реакций 1-алкенилаланов с сульфидирующими и селенирующими реагентами, можно вывести следующие положения:

1. Наличие в структуре ацетиленового соединения сульфидной, сульфоксидной, сульфоновой и селенидной групп, непосредственно связанных с тройной связью, не препятствует Cr_2ZrCl_2 -катализируемому метил- и 2-алюминийэтилалюминированию тройной связи серо- и селенсодержащих алкинов.

2. S-Метилметантиосульфат и органические диселениды являются эффективными реагентами для сульфирования и селенирования β,β -, α,β - и α,β,β -замещенных 1-алкенилаланов. Таким образом, алюминийорганический синтез 1-алкенильных производных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов в условиях циркониевого катализа представляет собой эффективный инструмент для конструирования связей C-C, C-S и C-Se.

Ключевым результатом проведенного исследования является разработка эффективной методологии алюминийорганического синтеза винильных производных серы и селена, позволяющей селективно получать ди- и тризамещенные 1-алкенилсульфоны, сульфиды и селениды как с Z-, так и с E-конфигурацией двойной связи. Прямое Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метил- и 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинильных производных серы и селена является регио- и стереоселективным методом получения β,β -дизамещенных (Z)-винилсульфонов, сульфидов и селенидов. Комбинация реакций метил-, цикло- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов с функционализацией полученных *in situ* 1-алкенилаланов с помощью таких реагентов, как S-метилметантиосульфат и органические диселениды, служит эффективным инструментом конструирования ди- и тризамещенных 1-алкенилсульфонов, сульфидов и селенидов различного строения с E-конфигурацией двойной связи.

В плане возможности дальнейшего практического применения предложенных методов функционализации 1-алкенилаланов с помощью диарилдиселенидов следует отметить одnoreакторный метод превращения ацетиленов в ω -гидроксиалкилзамещенные винилселениды на основе комбинации реакций Zr-катализируемого метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши и

селенирования образующихся длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов. ω -Гидроксилалкилзамещенные винилселениды могут представлять интерес как синтоны для синтеза селенсодержащих антиоксидантов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (Z)-винилсульфонов с выходом 79–92 % на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al .
2. Разработаны новые регио- и стереоселективные методы получения β,β -дизамещенных (Z)-винилсульфидов, основанные на Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакциях метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов с помощью Me_3Al .
3. Предложены селективные одnoreакторные методы получения алкил- и арилзамещенных (E)-винилсульфидов с выходом 69–85 % на основе кросс-сочетания S-метилметантиосульфоната с 1-алкенилаланами, полученными *in situ* в Cr_2ZrCl_2 - и Cr_2TiCl_2 -катализируемых реакциях метил-, цикло- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных алкинов.
4. Впервые осуществлена Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилселенидов под действием Et_3Al с регио- и стереоселективным получением β,β -дизамещенных (Z)-винилселенидов с выходом 66–89 %.
5. Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (Z)-винилселенидов (с выходом 66–83 %) на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al .
6. Разработаны селективные одnoreакторные методы превращения терминальных и дизамещенных алкил- и арилацетиленов (в том числе гидроксилзамещенных) в β,β -дизамещенные винилселениды с E-конфигурацией двойной связи, основанные на реакциях кросс-сочетания органических диселенидов с 1-алкенилаланами, образующимися *in situ* в реакциях метилалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов. В результате предложен регио- и стереоселективный метод получения ω -гидроксилалкилзамещенных винилселенидов (с выходом 69–87 %) на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования ω -гидроксилалкинов по Негиши и последующего селенирования с помощью диарилдиселенидов.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Zirconium-catalyzed alkyne carbo- and cycloalumination reactions in stereoselective preparation of 1-alkenyl selenides / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, A. V. Vyatkin,

- U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1055/s-0036-1589062. // *Synthesis*. – 2017. – V. 49. – P. 4523-4534.
2. Zirconocene Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. V. Vyatkin**, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1055/s-0036-1588387. // *Synthesis*. – 2017. – V. 49. – P. 1889-1897.
3. Zirconium-catalyzed reaction of 1-alkynyl sulfides with Et₃Al: A Novel Route to Trisubstituted 1-Alkenyl Sulfides / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. V. Vyatkin**, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1055/s-0037-1610431. // *Synlett*. – 2018. – V. 29. – P. 1773-1775.
4. Negishi reaction in the synthesis of (ω-hydroxyalkyl-1-en-1-yl) selenides / R. N. Kadikova, **A. V. Vyatkin**, A. M. Gabdullin, O. S. Mozgovoj, U. M. Dzhemilev, I. R. Ramazanov. – DOI 10.1007/s11172-023-3867-4. // *Russ. Chem. Bull.* – 2023. – V. 72. – P. 1023-1028.
5. Катализируемое Cp₂ZrCl₂ циклоалюминирование 1-алкинилселенидов под действием Et₃Al / Р. Н. Кадикова, **А. В. Вяткин**, И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев // XX Молодежная школа-конференция по органической химии: 18 – 21 сентября 2017 г. / ФГБУН «Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН». – Казан, 2017. – С. 145.
6. «One-pot» synthesis of 1-alkenyl sulfides from alkynes and S-methyl methanethiosulfonate with the use of organoaluminums / R. N. Kadikova, **A. V. Vyatkin**, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017». II школа-конференция «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами»: 4 – 7 апреля 2017 г. / ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». – Санкт-Петербург, 2017. – С. 78.
7. Катализируемое Cp₂ZrCl₂ циклоалюминирование 1-алкинилселенидов под действием Et₃Al / Р. Н. Кадикова, **А. В. Вяткин**, И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев // VII Молодежная Конференция ИОХ РАН : 17 – 18 мая 2017 г. / ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН». – Москва, 2017. – С. 93.
8. Первый пример Zr-катализируемого карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов с Me₃Al / Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов, **А. В. Вяткин**, З. И. Надршина, У. М. Джемилев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Том. 1. Фундаментальные проблемы химической науки: 26 – 30 сентября 2016 г. / «Уральское отделение РАН». – Екатеринбург, 2016. – С. 432.
9. Cp₂ZrCl₂ катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфонов под действием Me₃Al / Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов, **А. В. Вяткин**, З. И. Надршина, У. М. Джемилев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Том. 1. Фундаментальные проблемы химической науки: 26 – 30 сентября 2016 г. / «Уральское отделение РАН». – Екатеринбург, 2016. – С. 433.
10. Цирконий-катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфонов под действием триметилалюминия / Р. Н. Кадикова,

И. Р. Рамазанов, **А. В. Вяткин**, З. И. Надршина, У. М. Джемилев // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» : 27 июня – 1 июля 2016 г. / ООО «Издательство ВВМ». – Санкт-Петербург (пос. Репино), 2016. – С. 116.

11. Sr_2ZrCl_2 -катализируемое циклоалюминирование замещенных 1-алкинилсульфидов с помощью Et_3Al / Р. Н. Кадикова, **А. В. Вяткин**, И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев // Байкальская школа-конференция по химии: Сборник тезисов докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018 : 24 – 28 сентября 2018 г. / ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет». – Иркутск, 2018. – С. 29.