

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «07» апреля 2025 года по ознакомлению с диссертационной работой
Вяткина Алексея Викторовича, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой старшего инженера ООО «Башнефть – ПЕТРОТЕСТ» Вяткина Алексея Викторовича на тему « Cr_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Реакция карбометаллирования ацетиленов является одним из эффективных методов создания углерод-углеродной связи. Zr-катализируемое метилалюминирование ацетиленов по Негиши в комбинации с Pd- и Ni-катализируемыми реакциями кросс-сочетания является ценным инструментом для получения важнейших мономеров, построения изопреноидных фрагментов, входящих в состав многочисленных природных соединений. Круг вовлеченных в реакцию метилалюминирования ацетиленовых соединений охватывает терминальные ацетилены, гетероарилацетилены, содержащие атомы O, S, Cl, и Si и гомопропаргильные спирты. Реакция Джемилева представляет собой уникальный пример

регио- и стереоселективного получения алюминия- и магнезациклических соединений. Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленовых производных по Джемилеву представлено карбоалюминированием 1,2-дизамещенных ацетиленов, замещенных ацетиленовых спиртов, аминов и фосфинов. Таким образом, до момента начала 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, их 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. Таким образом, изучение Zr-катализируемых реакций карбоалюминирования алкенильных производных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов является важной и актуальной задачей.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Вяткина А.В. заключается 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.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

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.

4. Научная новизна и практическая значимость

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 образующихся 1-алкенилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната.

Впервые осуществлено 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов и селенидов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 с региоселективным образованием (1*Z*)-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.

Разработанные эффективные методы синтеза функционально замещенных олефиновых соединений различного строения могут быть использованы при создании 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 О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов может быть востребован в синтезе новых селенсодержащих антиоксидантов.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы (не более 5):

1) Zirconium-catalyzed alkyne carbo- and cycloaluminum reactions in stereoselective preparation of 1-alkenyl selenides / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, A. V. Vyatkin, U. M. Dzhemilev // Synthesis. – 2017. – V. 49. – Is. 19. – P. 4523-4534.

2) Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, **A. V. Vyatkin**, U. M. Dzhemilev // Synthesis. – 2017. – V. 49. – Is. 08. – 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 // Synlett. – 2018. – V. 29. – P. 1773-1775.

4) Реакция Негиши в синтезе (ω-гидроксиалк-1-ен-1-ил)селенидов / Р. Н. Кадикова, **А. В. Вяткин**, А. М. Габдуллин, О. С. Мозговой, У. М. Джемилев, И. Р. Рамазанов // Известия академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. №4. – С. 1023-1028.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия, а именно пунктам:

2. – «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования»;
3. – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

7. Ценность научных работ соискателя

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. Предложенные методы получения функционально замещенных олефиновых соединений различного строения могут быть использованы в синтезе серо- и селенсодержащих биологически активных соединений и материалов.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции). Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 84,04%, что включает самоцитирование (29,33%) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Вяткина Алексея Викторовича на тему « Cp_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Вяткина Алексея Викторовича на тему « Cp_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Зайцева Кирилла Владимировича – доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории биологически активных органических соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова». (МГУ имени М.В. Ломоносова); 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; тел.: +7 (495) 939-16-71; сайт: <https://www.chem.msu.ru/>; e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru; и.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: проф. РАН, д-р хим. наук, Карлов Сергей Сергеевич.

Ерохина Кирилла Сергеевича – кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН); 119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 47; тел.: +7 (499) 135-63-45; сайт: <https://isu.ru/>; e-mail: erokhin@ioc.ac.ru; директор ИОХ РАН: чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, Терентьев Александр Олегович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» (ИМХ РАН); 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49; тел.: +7 (831) 462-77-09; сайт: www.iomc.ras.ru; e-mail: office@iomc.ras.ru; директор ИМХ РАН: академик РАН, д-р хим. наук Федюшкин Игорь Леонидович.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

«07» апреля 2025 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Вяткина Алексея Викторовича, выполненной на тему: « Cr_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии – д-ра хим. наук, проф. Халилова Леонарда Мухибовича,

членов комиссии – д-ра хим. наук, доц. Парфеновой Людмилы Вячеславовны; д-ра хим. наук, проф. Докичева Владимира Анатольевича

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 15,96 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 15,96 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Вяткина Алексея Викторовича, выполненная на тему: « Cr_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации « Cr_2ZrCl_2 -катализируемые реакции *S*- и *Se*-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием»

представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности
1.4.3. Органическая химия (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 02, 04, 06, 08, 09, 11-46, 48-50, 53, 55, 56 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.



Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, доц.

Травкина О.С.

« 04 » апреля 2025 г.