

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии
наук, доктор биологических наук

Мартыненко В.Б.

«15» октября 202 4 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация « Cr_2ZrCl_2 -катализируемые реакции S- и Se-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в лаборатории каталитического синтеза.

В период подготовки диссертации с 01.09.2015 по 31.08.2019 соискатель Вяткин Алексей Викторович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН).

В 2012 году Вяткин Алексей Викторович окончил факультет биологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Бирская государственная социально-педагогическая академия» с присвоением

квалификации «Биолог-эколог» по специальности «Биоэкология». В 2015 году поступил в аспирантуру ИНК РАН (с 2018 года ИНК РАН переименован в Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)) по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Органическая химия, которую окончил в 2019 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка № 76/652.3 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («хорошо», 25 мая 2016 г.), иностранный язык (английский язык) («отлично», 30 мая 2016 г.), специальности «Органическая химия» («отлично», 20 декабря 2017 г.) выдана 16 октября 2024 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Кадикова Рита Назифовна, кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.15 – Кинетика и катализ), старший научный сотрудник лаборатории химии углеводородов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Вяткина Алексея Викторовича является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне и отвечает критериям

пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные научные результаты, полученные соискателем

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

- Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (*Z*)-винилсульфонов с выходом 79-92 % на основе Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al .
- Разработаны новые регио- и стереоселективные методы получения β,β -дизамещенных (*Z*)-винилсульфидов, основанные на Cp_2ZrCl_2 -катализируемых реакциях метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов с помощью Me_3Al .
- 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 Cp_2ZrCl_2 - и Cp_2TiCl_2 -катализируемых реакциях метил-, цикло- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных алкинов.
- Впервые осуществлена Cp_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 %.
- Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (*Z*)-винилселенидов (с выходом 66-83 %) на основе Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al .

– 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 Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования ω -гидроксилалкинов по Негиши и последующего селенирования с помощью диарилдиселенидов.

Личный вклад Вяткина А.В. состоит в выполнении всего объема экспериментальных исследований, обработке и обсуждении экспериментальных результатов, подготовке данных для научных публикаций, апробации результатов и написании работы.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью с известными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, достоверность полученных результатов обеспечена применением современных 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.

Научная новизна полученных результатов

Впервые осуществлено Cp_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, основанные на Cp_2ZrCl_2 -катализируемых реакциях метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов с помощью Me_3Al .

Предложены селективные одnoreакторные методы превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в алкил- и арилзамещенные (*E*)-винилсульфиды, основанные на Zr- и Ti-катализируемой реакции цикло-, метил- и гидроалюминирования ацетиленов с последующей функционализацией с помощью *S*-метилметантиосульфата.

Впервые осуществлено Cp_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов и селенидов с регио- и стереоселективным получением (1*Z*)-алкенилсульфидов и селенидов.

Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (*Z*)-винилселенидов на основе Cp_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.

Практическая значимость результатов

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

ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов на основе комбинации реакций Zr-катализируемого метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши и селенирования длинноцепочечных O-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов может лежать в основе синтеза новых селенсодержащих антиоксидантов.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные публикации по теме диссертации:

- 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 // Synthesis. – 2017. – V. 49 (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 (08). – P. 1889-1897.
- 3) Zirconium-catalyzed reaction of 1-alkynyl sulfides with Et_3Al : 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) 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 // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72 (4). – P. 1023-1028.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Тема и содержание диссертационной работы Вяткина А.В. соответствуют паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия:

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

Диссертация « Cp_2ZrCl_2 -катализируемые реакции S- и Se-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» Вяткина Алексея Викторовича рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 57 человек. Результаты голосования: «за» – 57 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 8 от 03 октября 2024 г.

Председатель объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.

Парфенова Л.В.

Секретарь объединенного научного семинара ИНК УФИЦ РАН, к.ф.-м.н.

Тухбатуллин А.А.