

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
д.х.н., академик РАН И.Л. Федюшкин

«29» апреля 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Вяткина Алексея Викторовича

« Cr_2ZrCl_2 -КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ S- И Se-СОДЕРЖАЩИХ АЛКИНОВ С
ТРИМЕТИЛ- И ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Развитие методов карбоалюминирования алкинов с целью получения функционализированных алкенов представляет собой актуальное направление современной органической химии. В частности, реакции Cr_2ZrCl_2 -катализируемого карбоалюминирования, включая модификации по Джемилеву и Негиши, демонстрируют высокую регио- и стереоселективность, реализуемость в асимметрическом варианте, а также позволяют получать три- и тетразамещённые алкены с заданной структурой. Эти реакции отличаются высокой эффективностью, используют доступные и недорогие исходные соединения, и находят широкое применение в синтезе природных соединений и биологически активных молекул.

Особый интерес представляет разработка методов карбоалюминирования с участием серо- и селенсодержащих ацетиленов, поскольку такие соединения обладают высокой реакционной способностью и важны как исходные вещества для получения лекарственных препаратов, материалов с заданными свойствами и других ценных органических молекул. Несмотря на высокую потенциальную значимость, реакции Cr_2ZrCl_2 -катализируемого карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов до настоящего времени не изучены. Таким образом, разработка селективных методов их превращения в функционализированные алкены представляет

собой важную и **актуальную** научную задачу, имеющую как фундаментальное, так и прикладное значение.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертационной работы не вызывают сомнений. Исходные вещества и целевые продукты реакций охарактеризованы современными методами, включающими: одномерную (^1H и ^{13}C) и двумерную (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) гомо- и гетероядерную спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию. Результаты были воспроизведены на серии субстратов. Дополнительным подтверждением является апробация результатов на профильных научных конференциях и их публикация в четырех статьях в ведущих зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК.

На момент начала работы существовали общие методы карбометаллирования алкинов, в том числе с использованием алюминийорганических реагентов и катализаторов на основе цирконоценодихлорида. При этом были описаны примеры присоединения металлоорганических соединений к функционализированным алкинам (сульфиды, сульфоны, сульфоксиды и др.). Однако в рамках выполненной работы **впервые**:

1. Осуществлено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфонов, 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов.
2. Разработаны однореакторные методики последовательного карбоалюминирования терминальных и дизамещённых алкинов с последующей обработкой S-метилметантиосульфонатом.
3. Проведено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов.
4. Созданы методики синтеза (E)-винилселенидов путём последовательного метилалюминирования ацетиленов по Негиши и последующей обработки диселенидами.

Таким образом, полученные автором результаты существенно расширяют представления о возможностях Zr-катализируемого карбоалюминирования функционализированных алкинов и открывают новые направления в синтезе серо- и селенсодержащих алкеновых соединений.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертационного исследования заключается в том, что автором впервые осуществлены реакции метил- и 2-алюминийэтилалюминирования S- и Se-содержащих ацетиленов с сульфоновой, сульфоксидной, сульфидной и селенидной группами, непосредственно связанными с тройной связью, наглядно демонстрирующие устойчивость указанных функциональных

групп в условиях Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций алюминийорганического синтеза. Тем самым разработана новая фундаментально значимая концепция регио- и стереоселективного построения C–C, C–S и C–Se связей, позволяющая получать серо- и селенсодержащие три- и тетразамещённые олефины. Практическая ценность подтверждается созданием эффективных однореакторных методик синтеза ранее малоизученных функционально замещённых алюминийорганических соединений и (1Z)-/(1E)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов, что существенно расширяет возможности современной органической химии, включая перспективу внедрения в лабораторную и промышленную практику. Высокая селективность и воспроизводимость данных методов, а также доступность исходных реагентов обеспечивают их потенциал для разработок новых химических технологий, направленных на получение серо- и селенсодержащих олефинов с заданными свойствами.

Диссертация написана автором единолично, содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых для публичной защиты, и обладает внутренним единством. Поставленные в работе цели полностью соответствуют полученным результатам; содержание автореферата отражает основные положения и структуру диссертации; приведённые данные согласуются с содержанием опубликованных работ; тема диссертации в полной мере соответствует заявленной научной специальности. Работа характеризуется высоким уровнем завершённости и аккуратным оформлением, язык и стиль изложения отличаются ясностью и научной точностью. Автор демонстрирует умение чётко сформулировать выводы и полно представить результативность проведённого исследования.

Основные замечания:

1. Автор в качестве основной цели исследования заявляет «разработку селективных методов получения серо- и селенсодержащих алкенов» и отмечает существование «множества ... подходов к получению алкенильных производных сульфидов и селенидов». Однако, по мнению рецензента, для более комплексного освещения темы в диссертационную работу следовало бы включить не только обзор реакций карбметаллирования алкинов, но и других современных синтетических методов получения серо- и селенсодержащих алкенильных соединений. В частности, это мог бы быть анализ процессов свободнорадикального, а также катализируемого переходными или непереходными металлами гидротииолирования алкинов, методов сульфонилирования алкинов/алкенов и других подходов. Такой обзор

позволил бы существенно расширить и обогатить литературную часть, продемонстрировав более обширный контекст существующих наработок в области синтеза алкенильных сульфидов и селенидов.

2. Автору следовало бы в более детальном сравнении провести оценку основных достоинств и недостатков существующих синтетических методик для получения серо- и селенсодержащих алкенов по сравнению с предлагаемыми в работе. Например, стоило бы обсудить, насколько целесообразно получать нужные соединения напрямую путём метилалюминирования ацетиленов по Негиши с последующей обработкой дисульфидами, и не оказывается ли такой путь более удобным или эффективным для синтеза алкенильных сульфидов. Также следовало бы привести аргументированное сравнение с медь-катализируемыми реакциями присоединения к функционализированным алкинам (включая аленилсульфиды, сульфоны, сульфоксиды и т.д.), чтобы продемонстрировать, действительно ли разработанные автором методы превосходят или дополняют уже известные подходы с точки зрения селективности, выхода и удобства использования.
3. В экспериментальной части автор ссылается на синтез исходных соединений: «1-алкинилсульфиды [173], 1-алкинилсульфоксиды [174,175] ... синтезированы по методикам, описанным в литературе». Однако по данным ссылкам 173, 174, 175 указанных синтезов нет.
4. Несмотря на то, что описанные в работе механизмы выглядят обоснованными и согласуются с литературными данными, они носят преимущественно гипотетический характер и не подкреплены собственными квантово-химическими расчётами или дополнительными экспериментальными данными по промежуточным соединениям. Проведение хотя бы базовых термодинамических расчётов позволило бы оценить параметры ключевых стадий и более надёжно подтвердить роль серо- и селенсодержащих групп, особенно учитывая небольшой размер системы. Кроме того, выделение побочных продуктов и тщательное исследование реакционной смеси, особенно в случае простых субстратов, могли бы пролить дополнительный свет на предполагаемый каталитический цикл и выявить новые синтетические возможности. Хотя автор предпринял некоторые попытки в данном направлении, представленный материал остаётся ограниченным. Также крайне интересными были бы данные о строении возможных аддуктов

цирконоцендихлорида с халькогенидными субстратами, которые позволили бы ещё лучше проиллюстрировать и подтвердить предложенные механизмы.

5. В большинстве опытов завершающей стадией выступает гидролиз алюминийорганического соединения водой, что, по мнению рецензента, частично нивелирует потенциальные преимущества разработанного синтетического метода. Более полно показать практическую значимость предложенного подхода могло бы расширение сферы заместителей, которые вводятся вместо AlR_2 . Приведение дополнительных примеров функционализации алюминийорганических интермедиатов разными группами позволило бы наглядно продемонстрировать возможности метода и повысить его привлекательность для дальнейшего использования в органическом синтезе.

Второстепенные замечания:

6. Стр. 18, схема 1.1.4. опечатка в количестве катализатора
7. Использование в схемах «трет-Bu» вместо «tBu» лучше унифицировать и использовать общепринятое обозначение «tBu»
8. Стр. 76, автор пишет о "координационном взаимодействии между молекулой Me_3Al и сульфоновой группой. " желательно указать данное взаимодействие непосредственно на механизмической схеме, чтобы повысить наглядность
9. Стр. 82, автор пишет, что "сульфоксиды подвергаются восстановлению до сульфидов в условиях алюминий- и борорганического синтеза" Какова стабильность сульфов и сульфидов в отношении избытка триалкилалюминия?
10. Стр. 85 схема, в схеме не указан выделяющийся этан.
11. Стр. 91, опечатка "хлоритового ".
12. В экспериментальной части не описаны методы получения или подготовки Cr_2ZrCl_2 . Также следовало бы отдельно оговорить меры предосторожности при работе с алюминийорганическими соединениями, особенно в присутствии галогенсодержащих растворителей.
13. Стр. 165, формулировка «выполнена программа исследований» не вполне соответствует принятому в научных текстах стилю. Вместо этого уместнее использовать «проведена серия исследований» или «выполнен комплекс исследований».

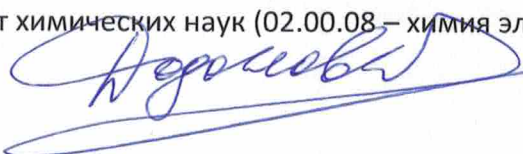
14. В экспериментальной части отсутствуют данные по ^{77}Se ЯМР, что могло бы существенно расширить доказательную базу структурного анализа селенсодержащих продуктов.

Сделанные замечания не умаляют достоинств работы и высокого уровня выполненной диссертационной работы. Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Вяткина Алексея Викторовича « Cr_2ZrCl_2 -КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ S- И Se-СОДЕРЖАЩИХ АЛКИНОВ С ТРИМЕТИЛ- И ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ» по новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов отвечает требованиям п.п. 9–11, 13, 14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Вяткин Алексей Викторович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Отзыв на диссертацию А.В. Вяткина заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 6 от «29» апреля 2025 г.).

Отзыв подготовил:

кандидат химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),



Додонов Владимир Алексеевич

старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией функциональных металл-органических соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603952, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4629631
e-mail: dodonov@iomc.ras.ru

«Подпись В.А. Додонова заверяю»
ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова