Отзыв официального оппонента

кандидата химических наук Ерохина Кирилла Сергеевича

на диссертационную работу Вяткина Алексея Викторовича

«Cp_2ZrCl_2-катализируемые реакции S- и Se- содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Реакции карбометаллирования, а именно метилалюминирование по Негиши и циклоалюминирование по Джемилеву, являются эффективным инструментом построения непредельных молекул. Однако, несмотря на подробную изученность данных процессов и довольно широкий диапазон вовлеченных в них субстратов, S и Se-замещенные алкины (1-алкинилзамещенных сульфиды, сульфоксиды, сульфоны и селениды) оставались в стороне. Карбометаллирование S- и Se-содержащих алкинов открывает путь к алкенам, которые являются ценными билдинг-блоками в тонком органическом синтезе. **Актуальность работы** Вяткина А.В., поставившего перед собой цель разработать селективные методы получения серо- и селенсодержащих алкенов на основе Cp_2ZrCl_2-катализируемых реакций карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов, обоснована. Об актуальности выбранного направления исследований также свидетельствует публикация результатов исследований Вяткина А.В. в четырех статьях в журналах, которые рецензируются в Scopus и WoS и высоко котируются специалистами в области органического синтеза. **Новизна** исследования заключается во введении в Cp_2ZrCl_2-катализируемые реакции карбоалюминирования новых субстратов – S- и Se-содержащих алкинов. **Научно-практическая значимость** диссертационной работы Вяткина А.В., в которой разработаны селективные методы синтеза (*Z*)- и (*E*)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов на основе однореакторного превращения ацетиленов в

условиях циркониевого катализа, а также предложен подход к получению ω-гидроксиалкилзамещенных винилселенидов, убедительна.

В работе представлен обширный экспериментальный материал. Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, содержит 88 схем, 2 рисунка, 1 таблицу и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 183 библиографических источников.

Во **введении** автором обозначены основные проблемы в выбранной области исследований и обоснована актуальность выбранного направления, обусловленная необходимостью создания стереоселективных подходов к синтезу серо- и селеносодержащих алкенов, перспективным способом получения которых является Zr-катализируемое карбоалюминирование. Успешное развитие данного направления позволит разработать эффективный инструмент для синтеза широкого спектра ценных непредельных органических соединений. **Литературный обзор** посвящен подробному рассмотрению современных тенденций и основных подходов в карбометаллировании ацетиленовых производных в присутствии переходных металлов. Данный раздел заканчивается выводами, в которых подчеркивается перспективность и универсальность реакции карбоалюминирования для построения соединений с этеновым фрагментом.

В **третьем разделе** представлены результаты, полученные в рамках диссертационного исследования. К наиболее значимым результатам следует отнести разработанную эффективную и селективную методику синтеза алкенилзамещенных сульфонов, сульфидов и селенидов по реакциям метилалюминирования и 2-алюминийэтилалюминирования соответствующих 1-алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов. Интересным наблюдением стало восстановление сульфоксидов в сульфиды в условиях реакции, приводящее к образованию алкенилсульфидов. Автор

показал, что в качестве электрофильного агента при этом могут быть использованы протон, катион дейтерия и I_2.

Ценным результатом диссертационного исследования является разработка методики функционализации 1-алкенилаланов с помощью метилтиосульфоната. Данный метод позволяет получать ди- и тризамещенные алкены с тиоалкильной функциональной группой напрямую из терминальных и интернальных алифатических и ароматических алкинов, не содержащих гетероатомы. Преимуществом этого является отсутствие необходимости предварительного получения серазамещенных алкинов.

Четвертый раздел посвящен описанию **экспериментальной части.** При выполнении исследований по данной работе был использован широкий набор современных физико-химических методов анализа, позволяющих достоверно контролировать прохождение исследуемых реакций, чистоту и строение получаемых в них соединений. Достоинством работы является применение двумерных методов ЯМР-спектроскопии для характеризации и установления строения веществ (HMBC, NOESY).

Содержательная часть диссертации завершается выводами. Выводы работы обоснованы и следуют из экспериментальных данных. Обоснованность научных положений и выводов исследования опираются на фундаментальные принципы современной органической химии и катализа, подтверждается сопоставлением результатов с данными, полученными отечественными и зарубежными исследователями. В качестве замечаний, пожеланий к работе и вопросов можно отметить следующее:

1. В работе встречаются опечатки (с. 14 – карболюминирования, 15 – «карбометалирования функциАнализированных», 22 – «диастерИомеров», 35 – «в место» (производный предлог), 40 – «реакциию», 53 – «метиалюминирование» и др.), пунктуационные и стилистические ошибки (с. 15 – на ряду (Z)-аллиловых эфиров (наряду с (Z)-аллиловыми эфирами), с. 37 – карбомагнирование (карбомагнирования), выхода (выходы) и др.), а также неудачные стилистические обороты (с. 76 – измерены спектры ЯМР, с. 108 –

масс-спектры измерены). Кроме того, хотел бы отметить «комплекс Арестаса» (с. 18), который при переводе должен быть комплексом Аресты (Aresta's complex).

2. Возможно ли проведение карбоалюминирования сульфоксидов в условиях, препятствующих восстановлению серы?

3. есть ли преимущества у карбоалюминирования сульфоксидов по сравнению с карбоалюминированием сульфидов?

4. синтезы проводятся в неполярных растворителях (гексан, дхм). Что будет при использовании апротонных диполярных растворителей (DMSO, DMF, NMP)?

5. Чем обусловлена устойчивость сульфонов в условиях реакции по сравнению с сульфоксидами?

6. В работе в качестве электрофильных агентов для получения алкенов из промежуточных алкенилаланов представлены только H_2O, D_2O, I_2. Преимуществом работы было бы расширение диапазона электрофильных агентов.

7. У спектров 2D NOESY (рис. 2.1, 2.2) наблюдается неверная фазовая коррекция и отсутствует коррекция базовой линии вдоль F_2. Также следовало бы уменьшить t_1-шум для более наглядного и достоверного представления информации.

8. В тексте встречается упоминание двумерной ЯМР-спектроскопии HMBC (стр. 77, 96) для характеризации промежуточных алкенилаланов, однако ни одного 2D HMBC-спектра в работе не представлено.

9. В заключении говорится о получении ранее неописанных в литературе S- и Se-содержащих 1-алкенилаланов, однако информация об их выделении и какой-либо характеризации в экспериментальной части отсутствуют.

10. В разделе 2.7 для получения целевых алкенилселенидов из алкенилаланов используется 2 экв. диарилдиселенида, а в структуру целевой молекулы при этом входит формально только 0.5 экв. Возможно ли уменьшение количества загружаемого диарилдиселенида в реакции?

11. В диссертации синтезировано множество D-меченых алкенов, однако описания ^{2}D ЯМР спектров для них не предоставлено. Также было бы полезно указать степень обогащения D-меченых продуктов по дейтерию.

12. Изучался ли кинетический изотопный эффект в реакциях алкенилаланов с D_2O и H_2O?

13. В экспериментальной части для D-меченых соединений данные элементного анализа представлены только по углероду (например, **21a – 21f**) при наличии атомов 4 видов в молекуле (C, H, Se, D). По какой причине?

14. Возможно ли получение замещенных винилсульфидов при помощи реакции алкенилаланов с органическими дисульфидами и тиолами по аналогии с методом, предложенным в главе 2.7 для органических диселенидов?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Автором решены **научные задачи** по разработке 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, а также однореакторных подходов к получению алкенилзамещенных сульфидов и селенидов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Диссертация Вяткина Алексея Викторовича «Cp2ZrCl2-катализируемые реакции S- и Se- содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием», соответствует паспорту специальности «Органическая химия» в пунктах: п. 2 – «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней»

(утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Вяткин Алексей Викторович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Ерохин Кирилл Сергеевич

«19» мая 2025 г.

Адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Тел.: +7 (499) 137-29-44.

e-mail: erokhin@ioc.ac.ru

Подпись кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 Ерохина Кирилла Сергеевича заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

к.х.н. И.К. Коршевец 19.05.2025 г.