

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 июня 2025 г. № 143

О присуждении Вяткину Алексею Викторовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация « Cr_2ZrCl_2 - катализируемые реакции S- и Se- содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» в виде рукописи по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 09 апреля 2025 г. (протокол заседания № 139) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Вяткин Алексей Викторович, 1990 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Бирская государственная социально-педагогическая академия». В период подготовки диссертации с 01.09.2015 по 31.08.2019 г. соискатель Вяткин Алексей Викторович обучался в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

С 04 июня 2024 года по настоящее время соискатель работает в должности старшего инженера управления экологического проектирования ООО «Башнефть – Петротест».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук, в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения 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 (ИНК УФИЦ РАН).

Официальные оппоненты:

Зайцев Кирилл Владимирович – доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Ерохин Кирилл Сергеевич – кандидат химических наук (1.4.3. Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН)

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Вяткина Алексея Викторовича « Cr_2ZrCl_2 - катализируемые реакции S- и Se- содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена важная задача в области органической химии, а именно разработка селективных методов получения серо- и селенсодержащих олефиновых соединений на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов. Представленная работа по актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции), а её автор, Вяткин Алексей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» (ИМХ РАН) (г. Нижний Новгород) в своем положительном отзыве, подписанном Додоновым Владимиром Алексеевичем, кандидатом химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией функциональных металл-органических соединений ИМХ РАН, утвержденном директором ИМХ РАН, доктором химических наук, академиком РАН Федюшкиным Игорем Леонидовичем, указала, что диссертационная работа Вяткина Алексея Викторовича « Cr_2ZrCl_2 - катализируемые реакции S- и Se-содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» полностью соответствует паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия и содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых для публичной защиты, и обладает внутренним единством, поставленные в работе цели полностью

соответствуют полученным результатам, 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. В заключении отмечается, что диссертация соискателя 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. 9–14 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).

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликованы 4 статьи в научных рецензируемых изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ и индексируемых Web of Science (ClarivateAnalytics) и Scopus (Elsevier), тезисы 7 докладов на международных и российских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы 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. – 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 Et_3Al : 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.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:

канд. хим. наук, доцента кафедры физической и органической химии Федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ) Тагирова Артура Ринатовича и канд. хим. наук, доцента кафедры физической и органической химии ФГБОУ ВО УГНТУ Сахибгареева Самата Рифовича; д-ра хим. наук, главного научного сотрудника лаборатории химии диазосоединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН) Томилова Юрия Васильевича и канд. хим. наук, старшего научного сотрудника лаборатории химии диазосоединений ИОХ РАН Борисова Дениса Дмитриевича; д-ра хим. наук, профессора РАН, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН Волчо Константина Петровича; д-ра хим. наук, профессора, ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза низкомолекулярных биорегуляторов Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Гималовой Фанузы Арслановны; д-ра хим. наук, профессора кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Кузнецова Валерия Владимировича.

В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Автор в качестве основной цели исследования заявляет «разработку селективных методов получения серо- и селеносодержащих 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 селеносодержащих алкенильных соединений. В частности, это мог бы быть анализ процессов свободнорадикального, а также катализируемого переходными или непереходными металлами гидротиилирования алкинов, методов сульфонилирования алкинов/алкенов и других подходов. Такой обзор позволил бы существенно расширить и обогатить литературную часть, продемонстрировав более обширный контекст существующих разработок 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 селеносодержащих 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 цирконоценохлорида 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.

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" желательнее 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 сульфонов 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.

15. Автор не раскрывает для чего использовал дейтерированную воду, в то время как можно использовать обычную (Схемы 1 и 3).

16. В работе автором получен достаточно большой ряд дейтерированных алкенов, однако обоснования, с какой целью это было сделано, не представлено.

17. В реакциях карбометаллирования достаточно близких по химической природе алкинов наблюдается большое расхождение в загрузках металлсодержащих субстратов (Cr_2ZrCl_2 и Alk_3Al). С чем связано данное расхождение и можно ли в изученных превращениях применять систему « $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Alk}_3\text{Al}$ » с универсальным соотношением?

18. Автор в схемах использует разное отображение реагирующего комплекса « Cr_2ZrCl_2 и Alk_3Al ». Так, в случае системы « $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Me}_3\text{Al}$ » атомы металлов имеют свои заряды через формально электронейтральный хлор (схема 5), а в случае « $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Et}_3\text{Al}$ » (схема 12) заряды имеются уже только на одном атоме металла и хлоре, что, на мой взгляд, более верно.

19. Имеются малочисленные опечатки: на стр. 8 алкенилсульфон **4a** назван алкенилсульфидом; на стр. 20 в тексте есть опечатка в номере соединений **51** (напечатано **59**). На схемах 8-11 не было необходимости усложнять формулу S-метилметантиосульфоната через R_2 , поскольку во всех этих реакциях применено только метилпроизводное. Слишком мелко напечатана схема 15, причем с повтором данных на схеме 16, что из двух можно было сделать полноценную схему нормального размера.

20. Разработанные методы синтеза являются стереоселективными. Это означает, что доминирующим продуктом является *Z*- или *E*-изомер, а минорным – альтернативная форма. Однако соискатель нигде (с. 8, 10-12, 15, 16, 19, 21) на соответствующих схемах не указывает соотношение *Z:E*, оставляя читателя гадать: какова же степень стереоселективности? Или второго изомера нет совсем? Ну, тогда такой процесс следовало бы назвать стереоспецифичным – и вопроса нет.

21. В большинстве случаев соискателю удастся добиться высоких выходов целевых продуктов (78-92%). Однако на с. 12 (нижний абзац) и с. 13 (табл. 30) говорится о снижении выхода соответствующих β,β -дизамещенных винилсульфидов

(56-62%). Возникает закономерный вопрос: что в остатке? Исходные соединения, новый продукт или «смола»?

22. В ряде случаев (схемы 2 и 5, а также предпоследний абзац на с. 13) соискатель приводит интересные рассуждения о возможных механизмах соответствующих реакций. Не оспаривая их суть хотелось бы отметить, что применение относительно несложных квантовохимических расчетов добавило бы строгости к авторскому суждению. Да, автор является синтетиком. Но это же не мешает ему использовать данные спектроскопии ЯМР для структурных отнесений, хотя сам он и не спектроскопист. Так же и здесь: оценка энергетики исходных и конечных продуктов и переходных состояний хотя бы на одном-двух примерах позволила бы более глубоко понять суть процесса.

Соискатель Вяткин Алексей Викторович ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласился с замечаниями 1-9, 11, 13, 14, 19, 20, 22. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 10, 12, 15-18, 21):

Ответ на вопрос 10: обычно для реакций 2-алюминийэтилалюминия выделяющийся этан не указывается, так как не фиксируется объем выделяющегося этана.

Ответ на вопрос 12: при проведении исследований использовался покупной Cr_2ZrCl_2 фирмы Aldrich чистотой $\geq 98\%$, так как соединения являются пирофорными, то требуется проведение реакции в условиях инертной атмосферы, а также соблюдение техники безопасности при работе с металлоорганическими соединениями.

Ответ на вопрос 15: использование дейтерированной воды позволяет произвести сравнение аналогичных соединений, полученных в результате обработки реакционной смеси дейтерированной водой и обычной, и на основании полученных данных определить конфигурацию двойной связи полученных соединений.

Ответ на вопрос 16: представление ряда дейтерированных алкенов демонстрирует универсальность разработанного метода и отсутствие случайных факторов, влияющих на выход в единичном случае.

Ответ на вопрос 17: схему проведения реакции при постоянном соотношении алюминийорганических соединений нельзя применить, потому что выходы реакции сокращаются.

Ответ на вопрос 18: изображение дробных зарядов на атомах циркония и алюминия в алюминий-циркониевом комплексах, указанных на схеме 5, спроецировано из работ Негиши посвященных изучению механизма метилалюминирования ацетиленов с помощью триметилалюминия под действием цирконоцендихлорида.

Ответ на вопрос 21: как отмечено в автореферате, 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов сопровождается частичным разложением исходных ацетиленов по связи $\text{S}-\text{C}(\text{sp})$ под действием низковалентных комплексов циркония, что и обуславливает умеренный выход 1-алкинилсульфидов 18a-j. Это подтверждается прямым детектированием гептан-1-тиола-d (в количестве 8%)

при дейтероллизе реакционной смеси реакции 2-алюминийэтилалюминирования гептил(фенилэтинил)сульфида.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, практическая значимость выполненной работы, а также то, что она также отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор – Вяткин Алексей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Зайцев Кирилл Владимирович** является ведущим специалистом в области химии металлоорганических и гетероатомсодержащих соединений, автор более 120 научных работ, посвященных синтезу элементоорганических соединений.

Кандидат химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук» **Ерохин Кирилл Сергеевич** является ведущим специалистом в области органического синтеза, автор 23 научных работ, среди которых заметное место занимают работы, посвященные каталитическому превращению ацетиленов в серазамещенные олефиновые соединения.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» (ИМХ РАН) (г. Нижний Новгород) на высоком уровне проводятся исследования в области химии металлоорганических соединений. Исследования сосредоточены на синтезе элементоорганических и координационных соединений, используемых в качестве компонентов материалов для современных наукоемких технологий.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые осуществлено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое регио- и стереоселективное метилалюминирование 1-алкинилсульфонов с 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 однореакторные 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 (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 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-алкинилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработанные эффективные методы синтеза серо- и селенсодержащих олефинов различного строения перспективны для получения биологически активных соединений и различных материалов. Предложенный высокоселективный одnoreакторный метод получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов может быть использован при разработке методов получения новых селенсодержащих антиоксидантов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты экспериментальных работ получены с использованием 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.

идея работы базируется на разработке новой эффективной методологии синтеза ранее неописанных и труднодоступных серо- и селенсодержащих алюминийорганических соединений, а также селективных методов получения (1Z)- и (1E)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов на основе одnoreакторного превращения ацетиленов в условиях циркониевого катализа.

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (ClarivateAnalytics)).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, в активном обсуждении и оформлении полученных результатов в процессе исследований, подготовке материалов статей и представлении результатов работы на конференциях.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. В работе встречаются опечатки (с. 14 — карболюми́нирования, 15 - «карбометалирования функциАнализированных», 22 - «диастерИомеров», 35 - «в место» (производный предлог), 40 - «реакцию», 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 НМВС (стр. 77, 96) для характеристики промежуточных алкенилаланов, однако ни одного 2D НМВС-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 характеристике в экспериментальной части отсутствуют.

10. В разделе 2.7 для получения целевых алкенилселенидов из алкенилаланов используется 2 экв. диарилдиеселенида, 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 2D 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?

15. В ряде случаев все же осталось неясным, каким образом выбраны соотношения реагентов $R_3Al:Cr_2ZrCl_2:[\text{субстрат}]$ (от 3:0.2:1 до 6:1:1 и 5:0.2:1).

16. Возможно ли провести регенерацию катализатора? Уменьшить его количество при проведении синтеза?

17. Возможно ли в исследованных превращениях использовать более доступные и безопасные для работы коммерчески доступные растворы триметил- и триэтилалюминия (2.0 М растворы в толуоле или гексане)?

18. Не ясно, зачем при получении соединения 26 (Автореферат, Схема 8, стр. 17) использовали 4 экв. МСРВА. Даже если учесть, что коммерчески доступная перкислота с содержанием 70% используемого реагента, в указанном превращении в качестве побочного процесса может происходить окисление (эпоксидирование) алкена, особенно при избытке реагента.

19. Почему в реакциях винилаланов с органическими диселенидами необходимо использовать 2 экв. последних?

20. Описание спектральных данных для полученных соединений требует большей аккуратности. Так, для полос в спектрах ИК следует указывать интенсивность (с., ср., сл.). Для некоторых соединений в спектрах ЯМР ^{13}C отсутствуют сигналы (не хватает одного расщепленного сигнала C(1)_D, 3a, стр. 111; 3c, стр. 112; 21a, стр. 119; 41a, стр. 138; 49b, стр. 146; не хватает сигнала C(2), 3b, стр. 112; C(5), 21h, стр. 123). В спектрах ЯМР ^1H при наложении сигналов следует указывать наблюдающиеся сигналы как «псевдо» (например, 36a, стр. 130, «q»). В спектрах ЯМР ^1H некоторых соединений не указаны сигналы ОН протонов (52e, стр. 152; 59a, стр. 154).

21. В тексте Автореферата и Диссертации встречаются опечатки, а также неудачные выражения (например, в Диссертации, «1-алкинилфосфороксиды» (стр. 71.), «измерены спектры ЯМР» (стр. 78), «процесс замены атома» (стр. 89), «является восстановителем окислителей» (стр. 100), «снятием ... защиты» (стр. 110)). Особо отмечу некорректное использование термина «синтон» (стр. 102, 163, Диссертация; стр. 22, 24, Автореферат; в ретросинтетическом анализе синтон обозначает гипотетическую, чаще всего ионную частицу, возникающую при проведении трансформации «расчленения») для обозначения ценных для применения ω-гидроксиалкилзамещенныхвинилселенидов.

22. На слайде 23 представлены полученные соединения, каким образом определяли *Z*- и *E*- конфигурацию двойной связи соединений (слева и справа)? Какое влияние оказывали гетероатомы при оценке структуры?

23. На слайде 8 изображен ацетиленовый комплекс алюминия, как вы считаете такой механизм возможен? Существуют ли примеры такого механизма реакции? И если реализуется второй механизм прохождения реакции, то цирконоцендихлорид не нужен в данной реакции?

24. На слайде 16 первая реакция – гидроалюминирование. Откуда берется атом водорода?

25. При протекании второй реакции, приведенной на слайде 16, образуется алуминациклический продукт. Какова вероятность протекания в этом случае реакции этилалюминирования?

26. Как происходит переход кислорода от сульфоксида к метоксипроизводному соединению? В отсутствии цирконоцендихлорида сульфоксид восстанавливается до сульфида?

27. Как вы думаете, по какому механизму происходит функционализация алуминациклопентенов и на какой стадии происходит раскрытие цикла? В алуминийорганическом соединении разрывается связь или сначала образуется тиофен и после происходит раскрытие цикла?

28. Почему выводите в реакцию 6 эквивалентов триметилалюминия и выполняет ли триметилалюминий защитную функцию сульфоновой группы? Координируются ли алкилзамещенные сульфоны с триметилалюминием?

29. Какие гетероатомзамещенные алкины до проведения вашего исследования были вовлечены в реакции подобного типа? Есть ли специфика тех соединений, которые вы изучали, или образуются алкены *E*- и *Z*- конфигурации? Отличаются ли они по реакционной способности, по типу стабильных продуктов от других соединений, и если отличаются, то как? Или же это просто масштабирование реакции на новый класс алкинов? Проявляется ли влияние гетероатома?

30. Есть какие-либо теоретические предпосылки - какой тип алюминирования может происходить в тех или иных условиях?

31. Какая конверсия субстрата и образуются ли побочные продукты и какие? Какого характера эти продукты, какова их структура?

32. Насколько стабильны полученные сера и селенсодержащие соединения? Как их выделяли и изучалась ли биологическая активность полученных соединений?

Соискатель согласился с замечаниями 1, 7, 9, 20, 21. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 2-6, 8, 10-19, 22-32):

Ответ на вопрос 2: в изучаемых условиях с использованием Cr_2ZrCl_2 и триалкилаланов восстановление сульфоксидной группы до сульфидной является неизбежным процессом. В случае 1-алкинилсульфидов и сульфонов, разложение не происходит, они являются стабильными соединениями.

Ответ на вопрос 3: как карбоалюминирование 1-алкинилсульфоксидов, так и карбоалюминирование 1-алкинилсульфидов проходит регио- и стереоселективно с

образованием одного и того же продукта - 1-алкенильных производных сульфидов с Z-конфигурацией двойной связи. Однако карбоалюминирование 1-алкинилсульфоксидов, по сравнению 1-алкинилсульфидами, дает меньшие выходы в связи с незначительным разложением исходного соединения. Если сравнивать реакции 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов лучше выбрать прямую реакцию 1-алкинилсульфидов с триметил или триэтилалюминием.

Ответ на 4 вопрос: при использовании в качестве растворителя хлористого метилена, однозначно проходит реакция метилалюминирования, в случае замены растворителя на гексан реакция не проходит. В случае замены растворителя на другие растворители (DMSO, DMF) прохождение реакции возможно, но снижается выход. Аналогичный процесс наблюдается и в случае 2 – алюминийэтилалюминирования. Преимуществом хлористого метилена в условиях реакции метилалюминирования является способность проведения наиболее полного растворения комплекса диметилалюминийхлорида ассоциированного цирконоцендихлоридом.

Ответ на вопрос 5: известно, что восстановление сульфонов, в отличие от сульфоксидов, требует жестких условий и сильных восстановителей. Это обусловлено, в первую очередь электронным строением и прочностью связи S=O в этих соединениях. Длина связи в сульфонах типично короче, чем в сульфоксидах. Соответственно, прочность S=O связи в сульфонах выше, что делает её более стабильной и менее реакционноспособной. В случае триметилалюминия, его активности недостаточно для разрыва S=O связей.

Ответ на вопрос 6: несомненно, разработка новых эффективных реагентов для функционализации гетероатомзамещенных 1-алкенилаланов является интересной задачей, но в рамках выполнения диссертационной работы такая цель не была поставлена.

Ответ на вопрос 8: В работе приведены только ключевые корреляции, использованные для установления структур. Это обусловлено тем, что интерпретация НМВС-спектров алкенилаланов осложнена из-за динамического поведения алюминийорганических фрагментов и сложным мультиплетным характером сигналов.

Ответ на вопрос 10: действительно, для селенирования 1 - алкенилаланов было достаточно использования 1 эквивалента органического диселенида, однако селенирование с использованием 1 экв. селенирующего реагента сопровождалось небольшой потерей в выходе целевого продукта. При использовании 2 экв. этого не происходило.

Ответ на вопрос 11: детектирование присутствия атомов дейтерия в полученных соединениях было осуществлено на основании одномерных спектров ^1H и ^{13}C и их сравнения с одномерными спектрами для гидролизованных соединений.

Ответ на вопрос 12: в ходе исследования кинетический изотопный эффект при гидролизе/дейтероллизе алкенилаланов не изучался.

Ответ на вопрос 13: представление данных элементного анализа по водороду не является релевантным, поскольку наличие атома дейтерия требует использования специальной калибровки прибора по атомам дейтерия.

Ответ на вопрос 14: ранее метод функционализации 1-алкенилаланов с помощью органических дисульфидов был изучен представителями исследовательской группы, в которой я проводил исследование.

Ответ на вопрос 15: соотношение компонентов в условиях реакции метил- и 2-алюминийэтилалюминирования выбирались на основании проведения дополнительных исследований и подбирались наиболее оптимальные условия для проведения реакций.

Ответ на вопрос 16: регенерация цирконоцендихлорида невозможна в условиях представленных реакций в связи с деградацией катализатора и восстановить его в изначальное состояние не представляется возможным.

Ответ на вопрос 17: использование более доступных и безопасных растворов триметил и триэтилалюминия в толуоле или гексане возможно только в случае проведения реакции 2-алюминийэтилалюминирования. В случае проведения реакции метилалюминирования, ключевым компонентом является хлористый метилен и разбавление хлористого метилена толуолом или гексаном снижает выход продуктов метилалюминирования.

Ответ на вопрос 18: при получении 1-алкенилсульфона в условиях функционализации 1-алкенилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната, использование 4 эквивалентов 3-хлорпироксибензойной кислоты обусловлено тем, что ранее при получении 1-алкенилсульфоксидов мы использовали 2 эквивалента 3-хлорпироксибензойной кислоты, и использование 2 эквивалентов не позволяло получить 1-алкенилсульфон с достойным выходом. Процессы эпексидирования, при окислении продукта функционализации, нами не наблюдались.

Ответ на вопрос 19: в случае взаимодействия 1-алкенилаланов с органическими диселенидами использовано 2 эквивалента органического диселенида. Это связано с тем, что при использовании 1 эквивалента снижается выход реакции. Использование 2 эквивалентов позволяет осуществить наиболее полную функционализацию 1-алкенилаланов.

Ответ на вопрос 22: *Z*- и *E*- конфигурация была доказана с помощью ЯМР-спектроскопии. *Z*- и *E*- конфигурации соединений отличались химическими сдвигами спектров ЯМР, что позволяло их отличить друг от друга. Полученные спектры ЯМР соединений сравнивались между собой и с литературными данными, на основании этого делали выводы по *E*- и *Z*- конфигурации полученных соединений.

Ответ на вопрос 23: при предположении механизма цирконий-катализируемых реакций метилалюминирования мы опирались на работы Негиши, которые были представлены им в разные годы. Изначально, одно из предположений было, что метилалюминирование проходит через метилцирконоценхлорид, то есть происходит метилциркониование субстрата. В работах Негиши есть примеры механизма, где он показывает, что прохождение реакции может заключаться в прямом метилалюминировании ацетиленового соединения с помощью диметилалюминийхлорида ассоциированного метилцирконоценхлоридом. В рамках нашей работы мы не проводили исследования промежуточных алюминийорганических

соединений. По нашему предположению, основным механизмом прохождения реакции является изначальное карбоциркунирование субстрата, однако в литературных источниках есть примеры предполагаемого механизма прохождения реакции путем прямого метилаюминирования через диметилалюминийхлорид. В случае прохождения реакции по второму механизму, необходима координация диметилалюминийхлорида цирконоцендихлоридом. В случае протекания реакции без использования катализатора цирконоцендихлорида взаимодействие ацетиленового соединения с триметилалюминием не происходит.

Ответ на вопрос 24: водород образуется в результате обработки реакции водой.

Ответ на вопрос 25: протекание реакции этилалюминирования, либо циклоалюминирования зависит от природы гетероатомсодержащего заместителя и условий реакции. Первая часть реакции принята на основании литературных данных, согласно которым при цирконоцендихлорид-катализируемом взаимодействии триэтилалюминия с дизамещенными ацетиленами образуется алюминациклопентен. Исходя из этого, при проведении реакции функционализации алюминациклопентана с *S*-метилметантиосульфатом, образуется 1-алкенилсульфид, представленный на слайде.

Ответ на вопрос 26: при алкилировании цирконоцендихлорида с помощью триметилалюминия образуется комплекс диметилалюминийхлорида координированного метилцирконоценхлоридом и в первую очередь происходит взаимодействие между кислородом 1-алкинилсульфоксида с указанным комплексом. Таким образом, происходит не метилаюминирование, а деоксигенирование. Если сравнить сульфоксиды с сульфонами, кислород сульфоксида более активный. При добавлении сульфоксида к указанному комплексу происходит отрыв кислорода от 1-алкинилсульфоксида и образуется 1-алкинилсульфид. Далее комплекс метилалкоксиалюминийхлорида ассоциированный метилцирконоценхлоридом взаимодействует со второй молекулой триметилалюминия, происходит замыкание каталитического цикла и регенерация комплекса диметилалюминийхлорида ассоциированного метилцирконоценхлоридом. Мы не выделяли из реакционной смеси метилалкоксиалюминийхлорид. Механизм, представленный на слайде, является предполагаемым. Мы не утверждаем, что реакция проходит в указанном ключе. К сожалению, подобные опыты нами не проводились, и достоверно утверждать пройдет ли восстановление сульфоксидов до сульфидов без цирконоцендихлорида я не могу.

Ответ на вопрос 27: Первая стадия цирконоцендихлорид-катализируемого взаимодействия триэтилалюминия с дизамещенными ацетиленами хорошо изучена. В литературе приведен механизм реакции и описаны полученные соединения. Согласно литературным данным, можно утверждать, что разрыв цикла происходит после добавления *S*-метилметантиосульфата, который сопровождается заменой атома алюминия на атом серы. Изначально алюминациклопентен находится в циклическом состоянии, в результате добавления *S*-метилметантиосульфата происходит разрыв циклического соединения и образуется ациклический 1-алкенилсульфид.

Ответ на вопрос 28: в классическом механизме метилалюминирования ацетиленов используется 2 либо 3 эквивалента триметилалюминия и 0,5 или 1 эквивалент цирконоцендихлорида. В случае реакции метилалюминирования, к примеру сульфонов, на первых этапах работ мы не предполагали необходимости использования избытка триметилалюминия и приняли в качестве базового значения 4 эквивалента триметилалюминия. Проведенная при таком соотношении реакция показала, что взаимодействие 1-алкинилсульфона с триметилалюминием проходит не полностью, и через 18 часов мы получили выход 1-алкенилсульфона всего 47%, тогда как при увеличении количества триметилалюминия выходы значительно увеличиваются. Условия проведения реакции в случае сульфидов, сульфоксидов и сульфонов подбирались на основании практических исследований. 1-Алкинилсульфоны не подвергались восстановлению. В случае алкенилсульфонов не могу достоверно сказать, в связи с тем, что мы не проводили такие эксперименты. Реакция метилалюминирования является однореакторным синтезом.

Ответ на вопрос 29: исследовательской группой, в которой я проходил обучение, проводились подобные исследования и в аналогичные реакции вовлекали фосфины, амины, гомопропаргильные спирты. При вовлечении в реакцию аминов или фосфинов реакция протекала либо по пути этилалюминирования, либо 2-алюминийэтилалюминирования, а также метилалюминирования. В случае сульфидов, мы также получаем аналогичные соединения, аналогичные типы реакций, но при этом расширяем базу вовлеченных соединений в карбоалюминирование. Суть реакции не меняется. Влияние гетероатома основано на том, что наличие сульфидной, либо сульфоновой группы не препятствует прохождению реакции. В зависимости от того, какой гетероатом присутствует в соединении, от этого будет зависеть механизм протекания реакции. Как уже было сказано, 1-алкинилфосфорсульфиды дают продукты этилалюминирования, в случае с 1-алкинилфосфинами мы получаем продукты циклоалюминирования.

Ответ на вопрос 30: определить тип прохождения реакции можно в результате проведения реакции и выделением полученных соединений.

Ответ на вопрос 31: при протекании реакции метилалюминирования и 2-алюминийэтилалюминирования образуются побочные продукты. К примеру, в случае реакции 2-алюминийэтилалюминирования образуется примерно 10% побочного продукта, который мы детектировали и который мы видим на хроматограммах. Побочными продуктами реакции являются сульфиды, образующиеся в результате разложения исходного соединения. Мы предполагаем, что это моносльфиды, эти соединения нами не выделялись и не анализировались, но мы видим, что небольшое разложение происходит при анализе реакционной смеси на ГЖХ.

Ответ на вопрос 32: По первой части вопроса - все полученные соединения стабильны, за исключением 1-алкинилсульфоксидов, но последующая цирконий-катализируемая реакция образующихся *insitu* 1-алкинилсульфидов с триметилалюминием, дает стабильные 1-алкенилсульфиды. Определение активности было выполнено для 1-алкенилселенидов, проводились исследования на клетках -

соединения показали высокую цитотоксическую активность, но насколько ее можно отнести к определенному типу клеток мы не исследовали.

Диссертационная работа Вяткина Алексея Викторовича « Cr_2ZrCl_2 - катализируемые реакции S- и Se- содержащих алкинов с триметил- и триэтилалюминием» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 18 июня 2025 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по разработке новой эффективной методологии синтеза ранее неописанных и труднодоступных серо- и селенсодержащих алюминийорганических соединений, а также селективных методов получения (1Z)- и (1E)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов на основе одnoreакторного превращения ацетиленов в условиях циркониевого катализа, имеющей важное научное и практическое значение в области органической химии, присудить Вяткину Алексею Викторовичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.3. Органическая химия), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 18, против – нет, воздержавшихся – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук

/ Травкина Ольга Сергеевна

18.06.2025