

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО
СОВЕТА Д 999.130.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
МИНОБРНАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 июня 2019 г. № 17

О присуждении Якубу Аркадию Марковичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Соединения непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.08** – Химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 17 апреля 2019 г. (протокол заседания №11) объединенным диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки № 125/нк от 22.02.2017 г.

Соискатель Якуб Аркадий Маркович, 1991 года рождения, в 2014 году окончил химический факультет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2014 по 2018 гг. соискатель освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений. Якуб А.М. работал в должности младшего научного сотрудника Лаборатории органических производных переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ с 01.10.2014 по 30.09.2018.

Диссертация выполнена в Лаборатории органических производных переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор Федюшкин Игорь Леонидович, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Белкова Наталия Викторовна, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова Российской академии наук;

Османов Владимир Кимович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры производственной безопасности, экологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном Карасиком Андреем Анатольевичем, руководителем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, заведующим лабораторией фосфорорганических лигандов, утвержденным доктором химических наук, академиком РАН Синяшиным Олегом Герольдовичем, указала, что **по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов** диссертационная работа Якуба А.М. «Соединения непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов» **полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Якуб Аркадий Маркович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки).

Вместе с тем по работе были сделаны следующие замечания:

1. Литературный обзор выглядит несколько перегруженным. Так, автор достаточно активно цитирует работы, относящиеся к достаточно

широкому временному интервалу, а наверно, было бы целесообразнее остановиться на наиболее значимых исследованиях последних лет, чтобы подчеркнуть роль и значимость проводимого исследования.

2. Автором практически не обсуждаются вопросы регенерации катализаторов из реакционных смесей, а это важный аспект для оценки определения перспективности использования предложенных каталитических реакций.

3. Постановку локальных задач при обсуждении результатов было бы желательно сделать более детальной, объясняя выбор субстратов и условий каталитических реакций.

4. При изучении каталитических реакций не всегда исключались радикальные механизмы протекания процессов

5. К сожалению, мало внимания уделялось специфической реакционной способности интересного биметаллического производного 5.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 работ: из них 3 статьи опубликованы в международных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Scopus (суммарный объем составляет 22 страниц или 2.1 печ. л.), 4 работы опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. В работах представлены результаты изучения каталитической активности комплексов лития, магния, кальция и галлия с лигандом *dpp-bian* в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования непредельных соединений. **В диссертации Якуба А. М. отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.**

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Moskalev, M.V. Hydroarylation of Alkynes with Phenols in the Presence of Gallium Complexes of a Labile N-Ligand: Synthesis of Chromenes / M.V. Moskalev, **A.M. Yakub**, A.G. Morozov, E.V. Baranov, O.V. Kazarina, I.L. Fedushkin // European Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 2015. – №. 26. – С. 5781-5788. (научная статья, объем 0.73 п. л., авторский вклад состоит в том,

что Якуб А.М. исследовал каталитическую активность комплекса $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ и его аддукта с фенилацетиленом $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$ в реакциях гидроарилирования алкинов и установил, что комплекс $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$ является самым эффективным известным катализатором присоединения нафтола-1 к фенилацетилену, а также показал возможность присоединения к фенилацетилену и другим терминальным алкинам гидроксиароматических соединений, провел интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Якуб, А.М. Гидроаминирование 2-винилпиридина, стирола и изопрена пирролидином, катализируемое комплексами щелочных и щелочно-земельных металлов / **А. М. Якуб**, М. В. Москалев, Н. Л. Базякина, А. В. Черкасов, А. С. Шавырин, И. Л. Федюшкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – Т. 12. – С. 2887 – 2894. (научная статья, объем 0.77 п. л., авторский вклад состоит в том, что Якуб А.М. исследовал каталитическую активность комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$ в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и установил, что эти комплексы являются эффективными и хемоселективными катализаторами реакции присоединения пирролидина к 2-винилпиридину, а также синтезировал новые комплексы $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$, способные катализировать реакции межмолекулярного гидроаминирования стирола и бутадиена-1,3, провел интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

3. Якуб, А.М. Реакции образования связей углерод—углерод и углерод—азот, катализируемые аценафтен-1,2-дииминовыми комплексами магния и кальция / **А. М. Якуб**, М. В. Москалев, Н. Л. Базякина, И. Л. Федюшкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – Т. 3. – С. 1–6. (научная статья, объем 0.55 п. л., авторский вклад состоит в том, что Якуб А.М. показал, что комплексы $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$ являются эффективными

катализаторами реакции внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkenes, не уступающими в активности известным каталитическим системам, провел интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.08 - химия элементоорганических соединений, 02.00.04 - физическая химия,) **Белковой Наталии Викторовны**, ведущего научного сотрудника лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, заместителя директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва. **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что по актуальности рассмотренных проблем, научной новизне, объему проведенных исследований, степени достоверности и обоснованности основных положений и выводов, диссертация Якуба Аркадия Марковича «Соединения переходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Якуб Аркадий Маркович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки). К диссертационной работе нет принципиальных и серьезных замечаний. В качестве недостатков можно отметить следующие моменты:

1) Весьма интересный литературный обзор тем не менее отличается весьма сжатым изложением материала и многие тезисы остаются не

подтвержденными примерами. Рассматривая использование комплексов различных металлов (щелочных, щелочно- и редко-земельных, переходных), а также кислот в качестве катализаторов гидроаминирования алкенов диссертант не обсуждает механизм реакции для катализаторов разного типа. Такое обсуждение было бы полезно для понимания происходящих процессов, их особенностей в зависимости от типа металла и роли сокатализаторов, например, анилийбората (Схема 14) и других, упомянутых мимоходом, кислот (напр., на стр. 21).

2) Также вызывает сомнение интерпретация данных по катализу алкилами щелочных металлов и тем более самими щелочными металлами (напр., Схема 21-22). В данных условиях вероятнее идёт образование амидов, которые и являются реальными катализаторами, а роль катиона щелочного металла как минимум вторична.

3) При изображении структуры комплекса **3** автор использует сплошную линию для более длинной связи Na-N(3) (2.341 Å) и пунктир для более длинной связи Li-N(3) (1.948 Å), хотя, как правило, пунктир используется для изображения более коротких/слабых взаимодействий. Атомы водорода пирролидина в этом комплексе были локализованы. Для понимания структуры комплекса было бы полезно привести их на рисунке.

4) На стр. 60-62 и схеме 76 обсуждается возможный механизм действия магниевых катализаторов (dpp-bian)MgL₃ **1**, **3**. Однако если комплекс **3** получается в избытке пирролидина, возникает вопрос, почему в этих условиях не происходит протонирования dpp-bian лиганда с образованием амида, хотя именно эта реакция предполагается в качестве первой стадии каталитического цикла? При обсуждении координации 2-винилпиридина автор приводит смещение сигналов CH₂ протонов в спектре ЯМР ¹H, хотя при координации атома азота пиридинового кольца (как на Схеме 76) в первую очередь должны смещаться сигналы протонов самого пиридина. Из приведенного текста остается непонятным, в каких условиях получены данные о смещении сигналов пирролидина и 2-винилпиридина при координации (к атому металла), поскольку спектры на Рис. 7 измерены для реакционной смеси в присутствии лишь 1 мол.% металлокомплекса, что недостаточно для анализа изменений в координационной сфере металла.

5) При описании ЯМР мониторинга превращения 2-(1-фенилвинил)нафталин-1-ола(**8**) автор говорит о появлении четырех новых синглетов (стр. 69), однако их природа не обсуждается. Циклоконденсация

кетон- и гидроксикетон-таутомеров соединения **8**, действительно, должна давать хромены **9** и **10**, однако есть ли экспериментальные доказательства этого таутомерного равновесия остается неясным.

б) В диссертации встречается некоторое количество опечаток и неудачных/неточных формулировок, но за исключением ошибок на схемах (Сх. 3,4, 8, 14, 58, 59) они не мешают прочтению. Заметим, что комплекс магния **3** не является дианионным, как сказано, например, на стр. 55, дианионным является лишь лиганд. Аналогично комплексы **4** и **5** не являются анион-радикальными. В тексте не всегда вводятся используемые сокращения, а их список в диссертации отсутствует.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Османова Владимира Кимовича**, доцента, профессора кафедры производственной безопасности, экологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Н. Новгород. **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что диссертационная работа по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, в последней редакции от 21.04.2016 №335), а её автор, Якуб Аркадий Маркович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений (химические науки). К диссертационной работе нет принципиальных и серьезных замечаний. В качестве недостатков можно отметить следующие моменты:

1. В главе 2.1.3 посвященной реакциям межмолекулярного гидроаминирования алкенов, для объяснения различия в результатах реакций со стиролом и винилпиридином, диссертант совершенно не рассматривает электронные эффекты заместителей при двойной связи алкенов. Фенильная

группа в стироле является электронодонорной, тогда как пиридин - акцепторной (аналогом п-нитрофенильной). Поэтому стирол склонен реагировать с электрофильными, а винилпиридин с нуклеофильными реагентами (аминами). Координация пиридинового азота с ионами металлов в комплексах **1-3** (схема 76), только усиливает эту способность. В то же время диссертант не приводит в работе никакого объяснения и механизмов реакций гидроаминирования стирола и изопрена при участии комплексов **4** и **5**, ограничившись только литературными примерами использования подобных триметилсилиламидных комплексов щелочноземельных металлов и лантаноидов в изучаемых реакциях.

2. При описании реакций гидроарилрования фенилацетилена 1-нафтолом диссертантом констатируется более высокая активность комплекса **7** (аддуктдигалланового комплекса **6** с фенилацетиленом) по сравнению с самим дигаллановым комплексом **6**. Диссертант объясняет это частичным разрушением комплекса **6** под действием нафтола-1 еще до присоединения к комплексу фенилацетилена. Однако никаких исследований поведения комплексов **6** и **7** в присутствии нафтола не проводилось. Лишь говорится, что такие реакции было решено сделать по аналогии с известными реакциями фенилацетилена с аминоантраценом и аминафталином. Однако прямой аналогии здесь не может быть, так как в условиях реакции ароматические амины это основания, а нафтолы и другие фенолы это кислоты.

3. Поскольку согласно литературным данным комплекс **7** образуется путем простого смешения фенилацетилена с дигаллановым комплексом **6**, то, что мешало провести реакцию гидроарилрования по следующей схеме: сначала смешать комплекс **6** с фенилацетиленом, и затем через некоторое время добавить 1-нафтол. И почему вместо используемого в качестве растворителя при получении комплекса **7** толуола, в работе использовали бензол?

4. В главе 2.2. страница 69 (14 страница автореферата) говорится, что “при достижении 70 % превращения смеси нафтол-1 + фенилацетилен в продукт **8** инициируется следующая реакция...”, и это фиксируется по

спектрам ЯМР реакционной смеси. Далее говорится, что соединение **8** может таутомеризоваться, а таутомеры вступать в реакцию [4+2] циклоприсоединения, давая хромены **9** и **10**. Однако таутомеризация – процесс равновесный, а циклоприсоединение таутомеров должно протекать параллельно с их образованием. Поэтому не понятно, почему нужно ждать 70% превращения смеси нафтол-1 + фенилацетилен в продукт **8**?

5. В литературном обзоре схема 3 (стр. 11) и схема 4 (стр. 12) приведены, явно с ошибками. Продукты реакций в обеих схемах содержат по 2 разнонаправленные метильные группы вместо одной. Возможно, диссертант хотел показать, что реакция внутримолекулярного гидроаминирования протекает нестереоспецифично. Но тогда нужно было изобразить оба стереоизомера. Кроме того на схеме 4 исходный аминокалкен и продукт реакции не содержат радикалов указанных под схемой.

На автореферат поступило 3 отзыва.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессора **Конченко Сергея Николаевича**, главного научного сотрудника лаборатории Химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН ИХХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск и кандидата химических наук (02.00.01 – неорганическая химия) **Баширова Дениса Александровича**, научного сотрудника лаборатории Химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН ИХХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие замечания:

- а. Работа называется «Соединения переходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов», тем не менее в тексте автореферата и выводах упоминаются только комплексы с одним редокс-активным лигандом **1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен** (dpp-bian), в разных зарядовых состояниях. Возможно, стоило сделать название менее общим.
- б. Название и актуальность работы указывают на то, что не последнюю

роль в исследуемых каталитических процессах должна играть упомянутая редокс-активность лиганда. К сожалению, ни в выводах, ни в тексте автореферата практически нет информации, как же влияют свойства лиганда на каталитические свойства комплексов. Только в заключении перед выводами, присутствует один абзац, в котором говорится, что комплексы с дианионным лигандом dpp-bian катализируют присоединение пирролидина к винилпиридину, тогда как комплексы **4** и **5**, содержащие анион-радикал dpp-bian вызывают полимеризацию алкена. При этом в тексте автореферата ничего не говорилось про полимеризацию винилпиридина под действием комплексов **4** и **5**. Возможно, редокс- превращения лиганда dpp-bian в ходе каталитических процессов описаны в литературе, и поэтому автор не упоминает о них. Но все же это является важной информацией, которую нельзя опускать в тексте автореферата.

- c. Непонятно, как автор интерпретирует слово «вновь». В последнем абзаце раздела актуальность есть фраза: «В настоящей работе представлены результаты исследований каталитической активности известных и вновь полученных комплексов ...». В третьем выводе написано, что «вновь полученные соединения **3** и **5** катализируют ...». Из текста автореферата следует, что соединения **3** и **5** новые, и, по всей видимости, получены автором впервые. Тем не менее, слово «вновь» в упомянутых фразах вносит путаницу и наводит на мысль, что эти комплексы получены снова и ранее были известны.
 - d. На стр. 11 автореферата сказано, что соединение **3** не проявляет каталитической активности в реакции присоединения пирролидина к стиролу, но в выводе говорится об обратном. По всей видимости, в выводе вместо комплекса **3**, должно было быть упомянуто соединение **4**.
- 2) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессора РАН **Вацадзе Сергея Зурабовича**, профессора кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский

государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв на автореферат положительный. Замечаний нет.

3) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессора **Васильева Александра Викторовича**, директора института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета. Отзыв на автореферат положительный. Имеется следующее замечание: на стр. 15 представлена схема получения хроменовых производных **9** и **10** из 2-(1-фенилэтил)нафтола-1. Автор диссертации объясняет образование веществ **9** и **10** в результате [4+2] циклоприсоединения исходного субстрата **8** и его таутомера **8a**. Однако соединения **9** и **10** могут получаться в результате электрофильных превращений такого электронодонорного нафтола **8**. На первом этапе идет согласно правилу Марковникова протонирование (или координационное взаимодействие с комплексом галлия) винильной группы вещества **8**, затем образующийся карбокатион (или комплекс с галлием) атакует вторую молекулу **8** по такому же терминальному винильному положению. Генерированный «димерный» карбокатион (или комплекс с галлием) внутримолекулярно взаимодействует с атомом кислорода одной из нафтольных гидроксильных групп, что в итоге дает структуры **9** и **10**. Выделяющийся при этом протон гидроксильной группы заменяет остаток галлиевого комплекса (если в реакции участвует соответствующий комплекс).

Все отзывы на автореферат положительные, и их авторы отмечают, что по актуальности, новизне, объему, уровню обсуждения и значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Якуб Аркадий Маркович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области комплексов переходных металлов, обосновывался их публикационной активностью в области элементоорганической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый способ получения хромоновых гетероциклов, основанный на проведении каталитической реакции между нафтолом-1 и фенилацетиленом в присутствии каталитических количеств комплекса $[(dpp-bian)Ga(PhCCH)]_2$ и описана методика их выделения.

предложена гипотеза, объясняющая причину образования хромоновых гетероциклов из 1,1-дизамещёного алкена в присутствии каталитических количеств комплекса $[(dpp-bian)Ga(PhCCH)]_2$;

доказана перспективность использования комплекса $[(dpp-bian)Ga(PhCCH)]_2$, как эффективного катализатора реакций получения ценных органических продуктов;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана способность комплексов непереходных металлов с лигандом $dpp-bian$ выступать в качестве эффективных и селективных катализаторов в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования непредельных органических соединений;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, Фурье ИК-спектроскопия и ЭПР-спектроскопия при описании полученных новых соединений;

изложены сведения о синтезе, строении и каталитической активности комплексов $(dpp-bian)Mg(pyr)_3$ (pyr = пирролидин) и $[(dpp-$

bian)Li{N(SiMe₃)₂}[Na(C₇H₈)], впервые полученных автором;

раскрыта применимость комплексов непереходных металлов с лигандом dpp-bian для функционализации различных непредельных органических субстратов;

изучено влияние стерических факторов на скорость протекания реакций внутримолекулярного гидроаминирования;

проведена модернизация существующих методов синтеза гетероциклических органических соединений с применением новых катализаторов.

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

разработан и внедрен в научно-исследовательскую практику новый метод синтеза алкеннитрилов (в качестве альтернативы для литературной методики);

определены перспективы использования комплексов (dpp-bian)Mg(thf)₃, [(dpp-bian)Li{N(SiMe₃)₂}[Na(C₇H₈)], (dpp-bian)Ca(thf)₄, (dpp-bian)Mg(pyr)₃ и (dpp-bian)Mg[N(SiMe₃)₂] в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена. Установлено, что их каталитическая активность не уступает, а в некоторых случаях превосходит активность известных катализаторов этих реакций;

создана система практических рекомендаций для синтеза и выделения гетероциклических хроменов

представлены результаты оценки каталитической активности комплекса (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) в реакциях гидроарилирования алкинов. Установлено, что аддукт дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) с фенилацетиленом является самым эффективным на сегодняшний день катализатором присоединения нафтола-1 к фенилацетилену, а также продемонстрирована возможность его использования в качестве катализатора в синтезе новых хроменов

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых

физико-химических методов исследования на основе комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 400, ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201, дифрактометры Smart Apex (Bruker AXS) и Bruker D8 Quest, ЭПР-спектрометр Bruker-EMX;

теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с общими принципами элементоорганической и координационной химии;

идея базируется на анализе литературных данных и на накопленном к настоящему времени в ИМХ РАН опыте работы в области координационных соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами;

использовано сравнение авторских данных с литературными данными о строении и свойствах координационных соединений непереходных металлов, содержащих редокс-активные лиганды;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении каталитической активности комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами, не противоречат общим принципам элементоорганической и координационной химии;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая данные Кембриджской базы структурных данных (CCDC), поисковых систем SciFinder и Reaxys.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении синтетических экспериментов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации спектральных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии

элементоорганических, координационных и органических соединений.

Диссертационная работа Якуба Аркадия Марковича «Соединения непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов» соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи – изучение применимости металлокомплексов для каталитических реакций функционализации различных непредельных органических субстратов, что имеет существенное значение для развития теории и практики химии координационных соединений непереходных металлов с бис-амидными лигандами, а ее автор – Якуб Аркадий Маркович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

На заседании 19 июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Якубу Аркадию Марковичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за — 19, против – нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Гущин Алексей Владимирович

19 июня 2019 г.