

УДК 661.78: 547.7/8

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-4-113-120

**КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАЗРАБОТКАХ
УФИМСКОГО ХИМИКА А.Г. ИБРАГИМОВА**

Основная научная деятельность *Асхата Габдрахмановича Ибрагимова (1950–2021 гг.)* связана с разработкой каталитических систем для активации органических молекул в самых разнообразных реакциях.

Металлорганический синтез. Со времен аспирантуры в ИХ БФАН СССР (1976 г.) под руководством молодого доктора химических наук У.М. Джемилева началась активная деятельность А.Г. Ибрагимова в области металлокомплексного катализа с участием металлорганических соединений. В соавторстве с коллегами А.Г. Ибрагимов разработал эффективные реакции кросс-сочетания алкеновых и алкиновых субстратов в ценные углеводороды для

создания композитов для энергоемких топлив и моторных масел.

Активные и плодотворные исследования в лаборатории привели к быстрому росту квалификации А.Г. Ибрагимова и уже в 1982 г. защищена кандидатская диссертация, а в 1994 г. – докторская. Через год А.Г. Ибрагимову присвоено звание профессор.

В рамках докторской диссертации изучены реакции кросс-сочетания магний- и алюмоорганических соединений. Благодаря разработанным катализаторам, Mg-производные изопрена (схема 1), бутадиена (схема 2) и циклопентадиена (схема 3) с функционализированными (O,S,N)- алленами образуют новые C-C связи.

Схема 1

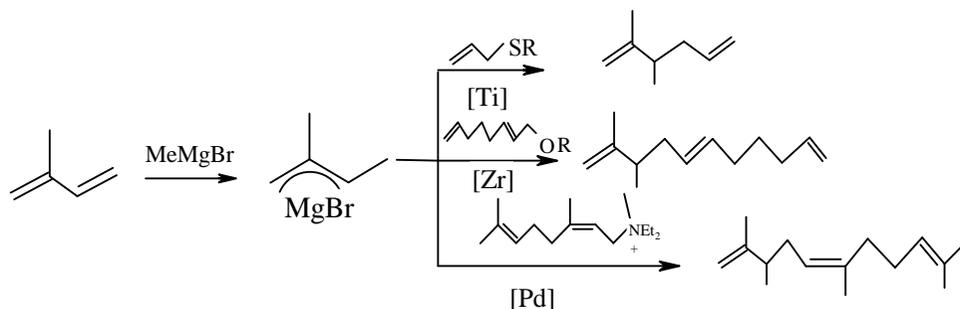


Схема 2

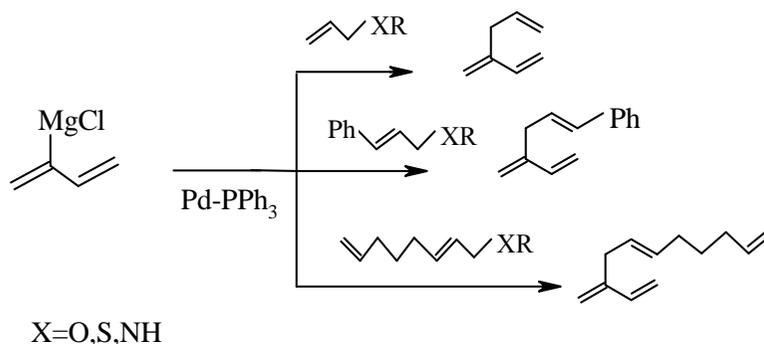
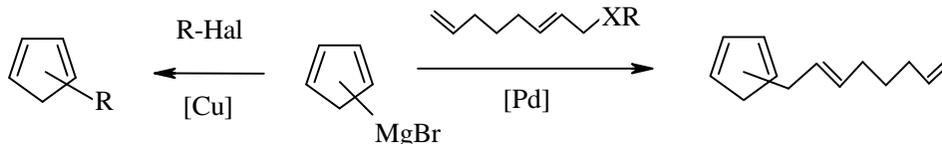


Схема 3





А.Г. Ибрагимов в своем кабинете, 2008 г.



Слева направо: Р.И. Хуснутдинов,
Р.Н. Фахретдинов, У.М. Джемилев,
А.Г. Ибрагимов, О.С. Вострикова,
Р.В. Кунакова, 1982 г.

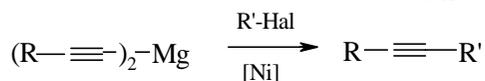


«Звездная» лаборатория металлокомплексного катализа ИХ БФАН СССР. А.Г. Ибрагимов (четвертый справа в первом ряду), 1984 г.

Оказалось, в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе [Pd], [Zr], [Ti] или [Cu] исходные диены с MeMgBr образуют *in situ* диенилмагневые реагенты.

Ni-катализируемая реакция кросс-сочетания ацетиленовых соединений была распространена через их Mg-органические производные – диацетилениды магния (реагенты Йоцича) (схема 4).

С х е м а 4



В 80-е гг. прошлого столетия в докторской диссертации А.Г.Ибрагимов заявлена катализируемая Cr_2ZrCl_2 реакция циклоалюминирования α -олефинов реагентом $AlEt_3$ (схема 5).

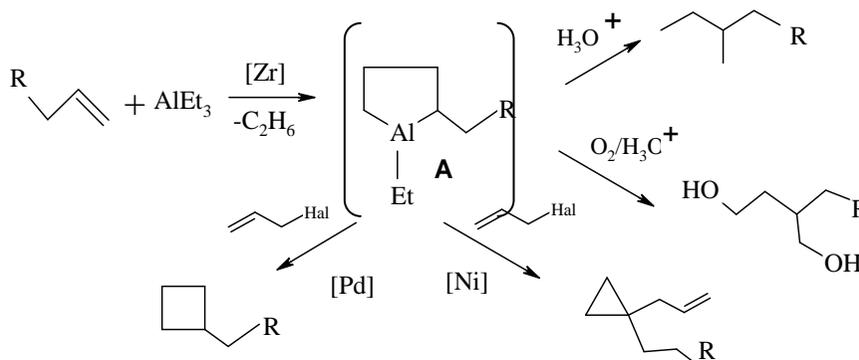
Алюмациклопентаны **A** – удобные реагенты в синтезе разветвленных и циклических углеводородов и диолов (схема 5). А в синтезе замещенных алюмациклопентанов разработана реакция 2 мол.экв. α -олефинов с менее горючим $R'AlCl_2$ в тандеме с Mg (схема 6).

Металлокомплексный катализ в синтезе S-содержащих соединений.

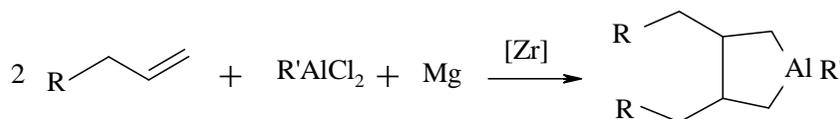
Серосодержащие соединения – объект изучения уфимской школы химиков начиная с 60-х гг. прошлого столетия. Это связано с тем, что сернистая нефть, добываемая в Башкортостане, является мощным источником меркаптанов, сероводорода и элементарной серы, а синтез с их участием органических соединений серы с уникальными свойствами является важным аспектом для индустрии и медицины. Сероорганические соединения используют в качестве комплексообразователей и сорбентов драгоценных металлов, антиоксидантов, бактерицидов, противогрибковых и противовирусных агентов.

Имея опыт в области металлокомплексного катализа, А.Г. Ибрагимов с коллегами разработал «негриньяровские» органомагневые реагенты исходя из 1,3-диенов и реактива Гриньяра CH_3MgBr для синтеза S-содержащих соединений. Например, изопренилмагниевоый реагент, реагируя с аллиловыми нуклеофилами и S_8 , образует ненасыщенные сульфиды (схема 7).

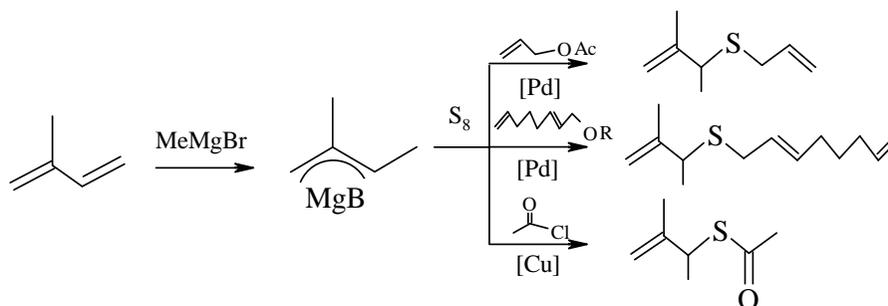
С х е м а 5



С х е м а 6



С х е м а 7



Эффективный синтез циклических серосодержащих гетероциклов осуществлен реакцией пятичленных металлокарбоциклов с элементарной серой S_8 . Функционализацию металлоциклов можно осуществлять также тионилхлоридом $SOCl_2$ или Se с образованием циклических сульфидов (селенидов) по унифицированной схеме 8.

Впоследствии [Zr]- или [Ti]-катализируемая реакция циклометаллирования терминальных ненасыщенных соединений в металлоциклопентаны была названа реакцией Джемилева (<http://bashenc.online/ru/articles/83133/>; В.Р. Mundy, M.G. Ellerd, F.G. Favalaro. Name reactions and reagents in organic synthesis. Hoboken, 2005).

Функционально замещенные олефины и диены под действием $AlEt_3$ в присутствии

Cp_2ZrCl_2 при $20^\circ C$ избирательно подвергаются циклокарбоалюминированию по терминальной двойной связи с сохранением функциональных групп. В результате в разработанных условиях в режиме *one pot* образуются 3-замещенные тиофаны (схема 9).

Каталитическое циклокарбоалюминирование ацетиленов в разработанных условиях под действием $AlEt_3$ приводит к алюминациклопентенам, которые при взаимодействии с S_8 дают соответствующие дигидротиофены (схема 10).

Реакция двух мол. экв. ацетиленов с реагентами Гриньяра в присутствии Cp_2ZrCl_2 дает 2,3,4,5-тетраалкилмагnezациклопента-2,4-диены, которые *in situ* с S_8 , $SOCl_2$ или S_2Cl_2 дают 2,3,4,5-тетраалкилтиофены (схема 11).

Схема 8

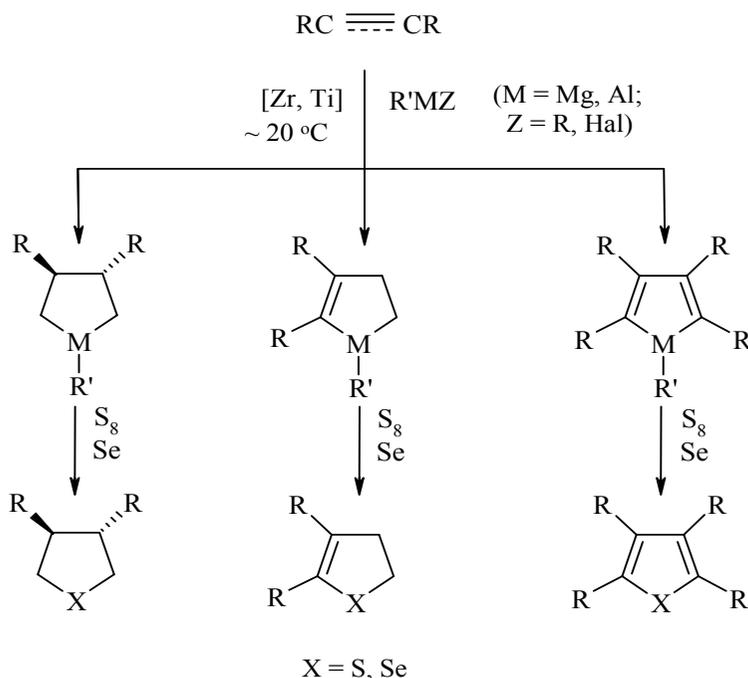


Схема 9

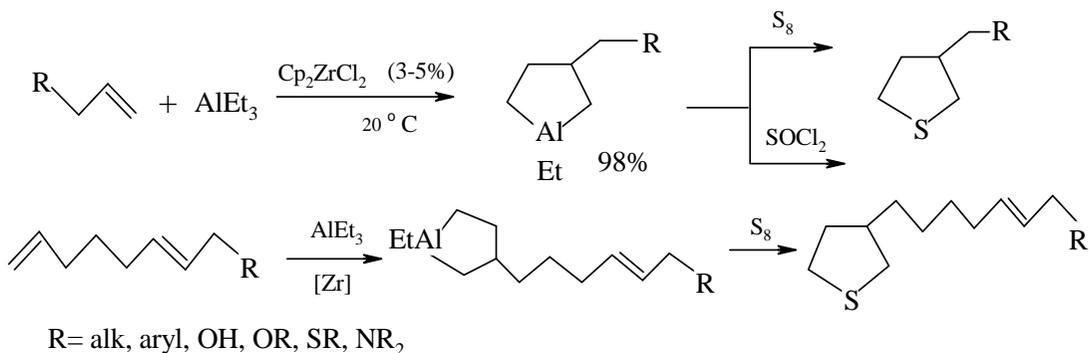


Схема 10

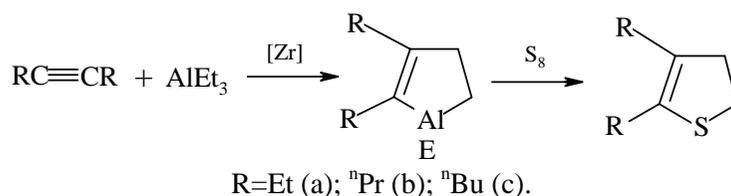


Схема 11

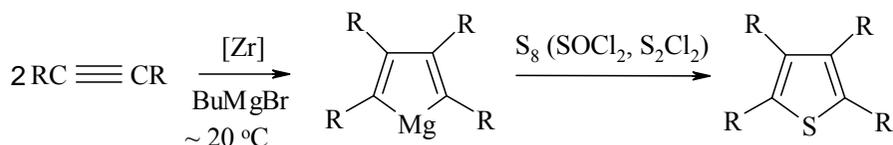
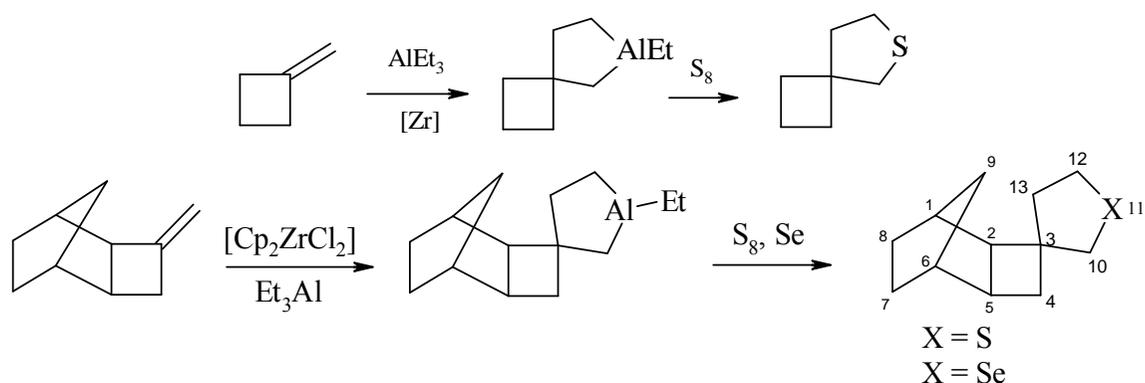


Схема 12



Таблица

Типы реакций и применяемые реагенты
в построении гетеро[N,S]циклов

Тип реакции	Реагент
Рециклизация	1,3,6-оксадитиепан, 1,3,7-оксадитиокан
Трансаминирование	N-алкил-1,3,5-триазины, 1,3,5-триан, N-алкил-1,3,5-дитиазины, N-алкил-1,3-дитаи-5-азацicloалканы
Циклоконденсация	1,3-аминсульфиды, бис-1,3-аминсульфиды, 1,3-бис(диметиламинометил)(тио)мочевина, N,N-бис(метокси-метил)-N-ариламины

На основе каталитического циклоалюминирования и цикломгнирования неопределенных соединений разработан синтез спиросочлененных и конденсированных пятичленных S-гетероциклов (схема 12).

Катализ в синтезе гетероциклов. Концептуальное руководство А.Г. Ибрагимовым лабораторией гетероатомных соединений (2009–2021 гг.) привело к созданию новых способов получения различных насыщенных гетероциклов. Были разработаны гетероатомные электрофильные реагенты на основе доступного отечественного сырья, которые вовлекались в каталитические реакции рециклизации, трансаминирования или конденсации с «проблемными» субстратами, которые не селективно или с низкой реакционной способностью подвергались гетероциклизации мультикомпонентными реакциями.

Для построения новых классов гетероциклов вышеуказанными реакциями разработаны циклические и ациклические реагенты (табл.).

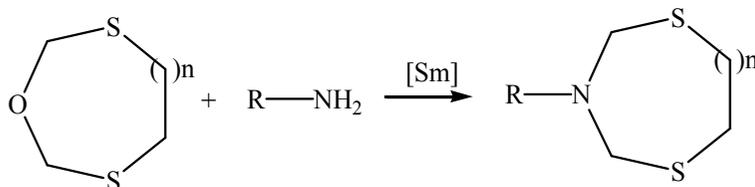
Так, для построения шести-, семи- и более гетероядерных циклов эффективными реагентами в реакциях рециклизации (схема 13) ока-

зались оксадитиацикланы, а в трансаминировании (схема 14) – азадитиацикланы. Катализируют вышеуказанные реакции соли редкоземельных элементов.

Ациклические реагенты – бис(диметиламинометилсульфанил)алканы (научные группы Р.Р. Хайруллиной, Е.Б. Рахимовой) подвергаются циклоконденсации с аминоксодержащими субстратами (алифатические, ароматические амины, гидразины, гидразиды кислот, диамины) при построении гетеро[N.S]циклов в присут-

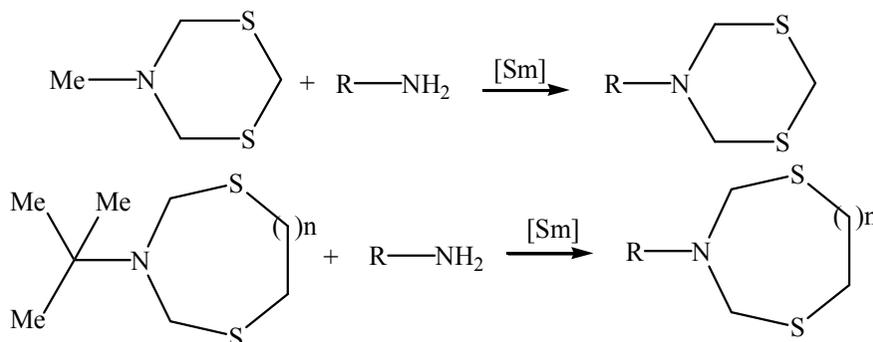
вии солей *d*- и *f*-элементов в качестве катализаторов (схема 15). Размер гетероатомного кольца зависит от исходного реагента.

Реагенты на основе *N,N*-бис(метокси-метил)-*N*-ариламинов с алкандитиолами (научная группа Махмудияровой Н.Н.) в присутствии Sm-катализатора дают *N*-арил гетероциклы – 3-арил-1,5,3-дитиазонаны, 3-арил-1,5,3-дитиазеканы и 3-арил-1,5,3-дитиазациклоундеканы с высокими выходами (схема 16).



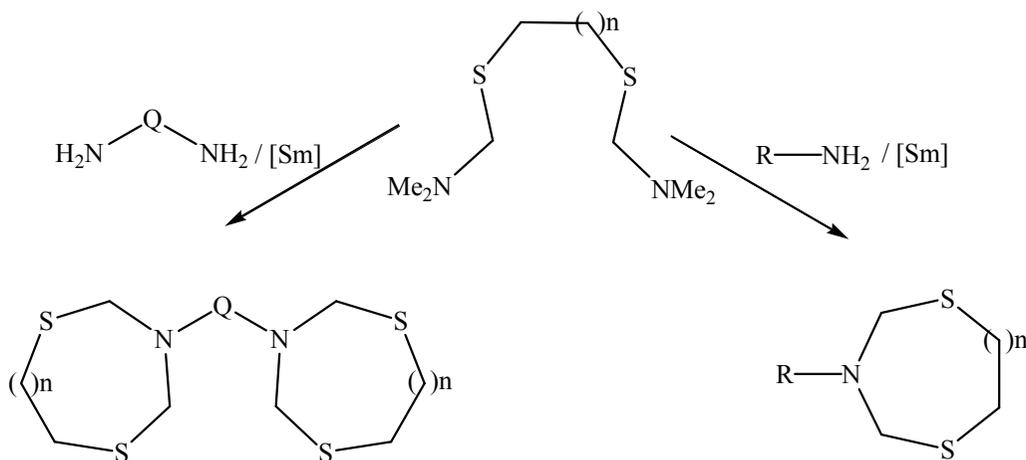
R-NH₂ = ароматические амины, гидразиды ароматических кислот;
H₂NQNН₂ = диамины

Схема 13



R-NH₂ = ароматические амины, гидразиды ароматических кислот;
H₂NQNН₂ = диамины

Схема 14



R-NH₂ = амины, гидразины, гидразиды кислот;
H₂NQNН₂ = диамины

Схема 15

Схема 16

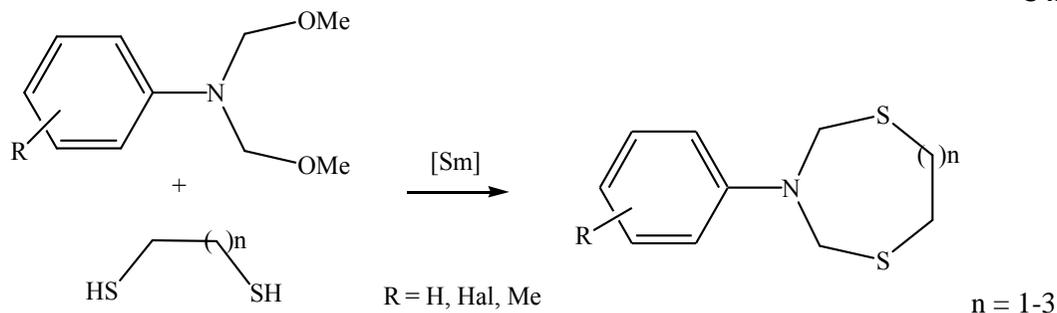


Схема 17

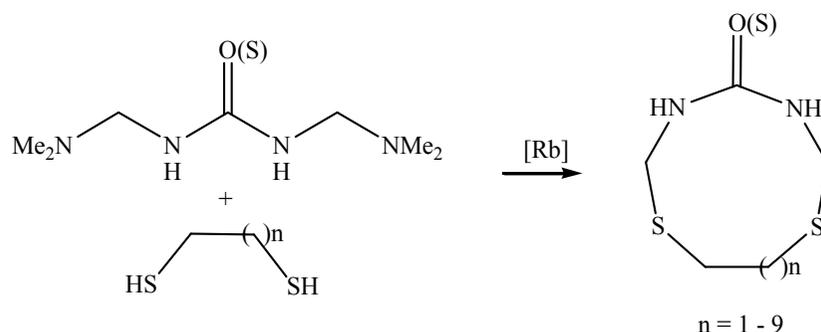
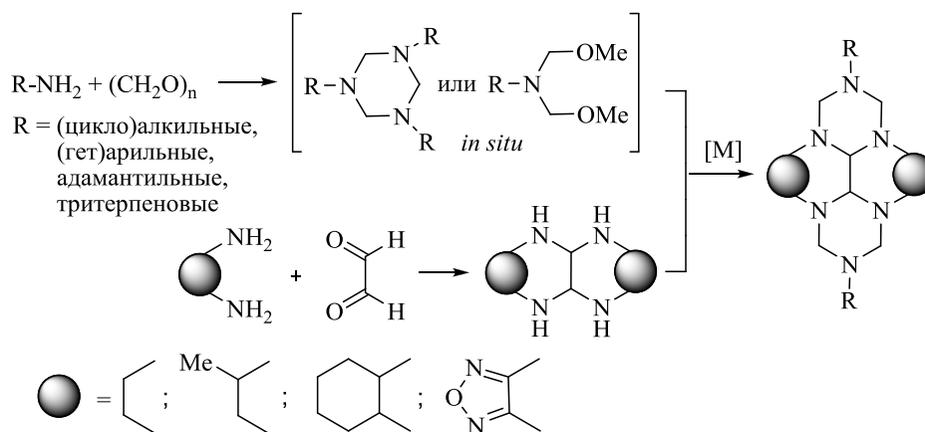


Схема 18



Для построения насыщенных гетероциклов с карбамидной группой разработаны оригинальные реагенты – 1,3-бис(диметиламинометил)мочевина и 1,3-бис(диметиламинометил)тиомочевина (научная группа Р.Р. Хайруллиной), которые в реакциях с аминами или тиолами в присутствии солей *s*, *d*, *f*-элементов приводят к образованию 1,3,5-триазианонов или гетеро[N,S]циклов с карбамидным фрагментом в циклах (схема 17).

К тому же, вышеуказанные реагенты при компаундировании с минеральными или органическими кислотами проявляют ростостимулирующую, фунгицидную и гербицидную активности.

Катализ в синтезе полиазаполициклов. В научной группе Е.Б. Рахимовой под руковод-

ством А.Г. Ибрагимова разработана стратегия синтеза аннелированных полиазаполициклов (схема 18). Каталитическая гетероциклизация азаби(тетра)циклов с циклоаминометилирующими реагентами открывает путь к широкому кругу биологически значимых соединений со сложной молекулярной структурой. Синтезированные соединения проявляют противоопухолевую активность *in vitro*.

Катализ в синтезе ди- и трипероксидов. При координации А.Г. Ибрагимовым исследований в рамках докторской диссертации Н.Н. Махмудияровой (научный консультант У.М. Джемилев) разработана новая методология синтеза гетеро(S,N)циклических пероксидов.

Схема 19

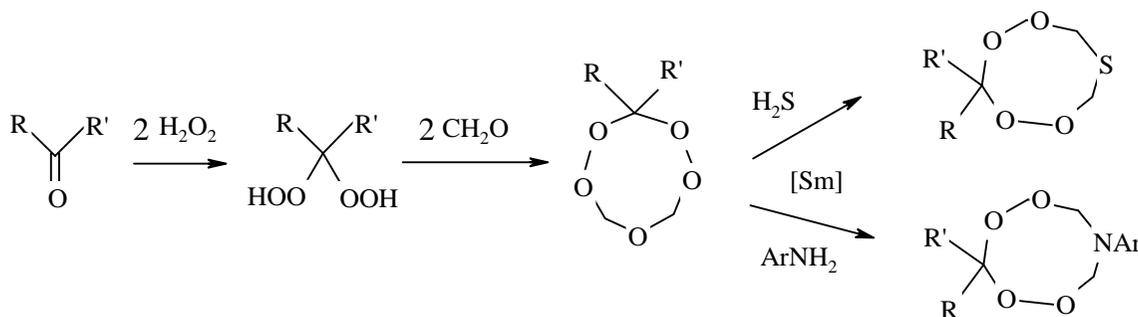
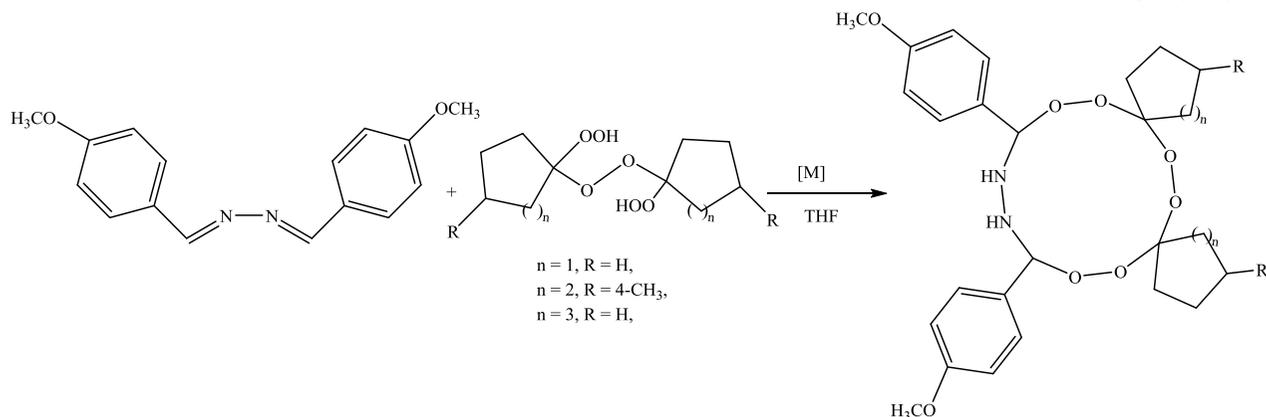


Схема 20



В основе метода лежит синтез из кетонов циклических пентаоксациклановых реагентов, которые под действием S- и N-нуклеофилов подвергаются Sm-катализируемой рециклизации по схеме 19.

Эффективный метод синтеза новых типов макроциклических диазатрипероксидов основан на взаимодействии 1,2-бис-(4-метоксибензильден)гидразина с 1,1'-перокси-бис-(1-гидропероксициклоалканами) с участием лантанид-содержащих катализаторов.

Макроциклические спиросочлененные диазатрипероксиды проявляют высокую цитотоксическую активность против раковых клеток *Jurkat*, *K562*, *U937*.

Награды и премии

- Государственная премия Российской Федерации (2003 г.);
- Премия имени А.М. Бутлерова (за 2009 г., совместно с У.М. Джемилевым) –

за работу «Металлокомплексный катализ в химии металлоорганических соединений переходных металлов (Mg, Al, Zn, In, V)»;

- Почетное звание «Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан» (2011 г.).

Высказывание великого химика С.В. Лебедева «Химия – наука экспериментальная, чтобы решить поставленные задачи, требуется затратить годы труда, гораздо больше, чем просто доложить о них» вполне характеризует упорный и плодотворный труд уфимского химика Асхата Габдрахмановича Ибрагимова, результаты которого используются и развиваются в работах его коллег и учеников.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания (FMRS-2022-0079).

*В.Р. АХМЕТОВА, д.х.н.,
Р.Р. ХАЙРУЛЛИНА, к.х.н.*