

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02  
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание  
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного  
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук**

от «01» февраля 2024 года по ознакомлению с диссертационной работой  
Рязанова Кирилла Сергеевича, представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

**Председатель комиссии** – д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

**Члены комиссии:**

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой аспиранта лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Рязанова Кирилла Сергеевича на тему «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, пришла к следующему заключению:

**1. Актуальность темы**

Развитие химии органических соединений бора за последние годы тесно связано, прежде всего, с расширением области применения этих соединений в качестве лекарственных препаратов, а также перспективами применения в качестве материалов с донорно-акцепторными свойствами. Особый интерес исследователей вызывают малые борсодержащие циклы. Интерес к ним обусловлен высокой внутренней энергией, связанной с угловым напряжением, природой заместителей, способных стабилизировать

напряженный цикл и способностью атома бора переходить из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние. Методы синтеза бориранов основаны на фотохимической изомеризации органоборанов, [2+1]-циклоприсоединения бориленов ( $\text{:B-R}$ ) к непредельным соединениям и двойного гидроборирования ацетиленов с помощью имидазол-2-илиденборанов. При этом каталитические методы их синтеза в мировой литературе полностью отсутствуют.

Учитывая практическую и теоретическую ценность трехчленных циклических борорганических соединений, исследование, направленное на разработку нового каталитического метода синтеза бориранов, является важной и актуальной задачей органической химии.

## **2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**

Личный вклад Рязанова К.С. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, интерпретации полученных результатов; подготовке материалов к публикации в научных журналах; представлении результатов работы на конференциях; написании диссертации.

## **3. Достоверность результатов проведенных исследований**

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью с известными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа для установления структуры полученных соединений, в том числе одномерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{19}\text{F}$ ), двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии.

## **4. Научная новизна и практическая значимость**

Разработан одnoreакторный метод синтеза ранее неописанных 1-хлор(фтор)-2-алкилзамещенных бориранов в виде комплексов с  $\text{SMe}_2$  (или  $\text{BF}_3$ ) взаимодействием  $\alpha$ -олефинов с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (или  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ) в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Mg}$ .

Разработан метод синтеза новых производных бориновой кислоты – 1-гидроксибориранов взаимодействием 1-фтор(хлор)-2-алкилзамещенных бориранов с  $\text{H}_2\text{O}$ .

Предложен теоретически обоснованный механизм реакции циклоборирования  $\alpha$ -олефинов на основе расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции методом квантовохимического DFT-исследования.

Разработан однореакторный метод синтеза 1,2-дизамещенных бориранов реакцией циклоборирования  $\alpha$ -олефинов с алкил(циклоалкил,арил)дихлорборанами, катализируемой  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ .

Разработан новый одностадийный метод синтеза *транс*-1-алкенилборанов взаимодействием аминодихлорборанов с  $\alpha$ -олефинами в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и Mg.

Разработан новый метод получения дициклоалкилборанатов взаимодействием циклических олефинов с алкилдихлорборанами в условиях реакции циклоборирования с последующим гидролизом.

Разработанные в диссертационной работе методы получения бориранов обладают широким синтетическим потенциалом и перспективны не только в лабораторной практике, но и для разработки современных медицинских препаратов, а также для создания уникальных по своим свойствам борсодержащих функциональных материалов.

#### **5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Основные научные результаты диссертации изложены в 5 статьях и 1 обзоре, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

#### **Наиболее значимыми являются следующие работы (не более 5):**

1. Khusainova L. I.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ -catalyzed cycloboration of  $\alpha$ -olefins with  $\text{PhBCl}_2$  in the synthesis of 2-alkyl(aryl,benzyl)-1-phenylboriranes / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – V. 832. – P. 12–17.

2. Khusainova L. I. An original one-pot approach to boronic esters using the titanium-catalyzed reaction of cyclic olefins with alkyldichloroBoranes / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.07.019 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 872. – P. 8-11.

3. Khusainova L. I. New Boron reagents for cycloboration of  $\alpha$ -olefins into boriranes under  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  catalysis / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 873. – P. 73-77.

4. Khafizova L. O. An original catalytic synthesis of Boriran-1-ols / L. O. Khafizova, L. I. Khusainova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.mencom.2018.11.003 // Mendeleev Communications. – 2018. – V. 28. – P. 577-578.

5. Khusainova L. I. Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-catalyzed borylation and hydroboration of α-olefins with dichloro(diisopropylamino)borane / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, **K. S. Ryazanov**, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2019.07.009 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2019. – V. 898. – P. 120858.

#### **6. Специальность, которой соответствует диссертация**

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия, а именно пунктам:

1. Выделение и очистка новых соединений;
2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования.

#### **7. Ценность научных работ соискателя**

Полученные в диссертационной работе новые результаты соответствуют современным тенденциям развития каталитического органического синтеза. Разработан новый одnoreакторный каталитический метод синтеза бориранов реакцией циклоборирования α-олефинов с галогенидами бора (BF<sub>3</sub>·ТГФ, BCl<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>) и RBCl<sub>2</sub> (EtBCl<sub>2</sub>, PentBCl<sub>2</sub>, HexBCl<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>, cyclo-Oct, NorbBCl<sub>2</sub>) под действием катализатора Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> и Mg. Разработан каталитический метод синтеза дициклоалкилборанатов. Разработан новый каталитический метод синтеза *транс*-1-алкенилборанов.

#### **8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов**

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 82,33%, что включает самоцитирование (26,18%) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича на тему «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции. Работа Рязанова Кирилла Сергеевича имеет научно-практическое значение по синтезу новых трехчленных циклических и/или ациклических борорганических соединений. В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации ([www.ufaras.ru](http://www.ufaras.ru)). Диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича на тему «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ » может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

### **Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:**

**Раскильдину Гульнару Зинуровну** – доктора химических наук, доцента кафедры общей, аналитической и прикладной химия Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ); 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; тел.: +7 (347) 2420370; сайт: <https://rusoil.net>; e-mail: [graskildina444@mail.ru](mailto:graskildina444@mail.ru); ректор УГНТУ: канд. тех. наук Баулин Олег Александрович.

**Волчо Константина Петровича** – доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН); 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9.; тел.: +7 (383)330-88-50; сайт: <http://web.nioch.nsc.ru>; e-mail: [volcho@nioch.nsc.ru](mailto:volcho@nioch.nsc.ru); директор НИОХ СО РАН: д-р физ.-мат. наук, проф. Багрянская Елена Григорьевна.

**Рекомендовать ведущую организацию:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН); 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.5.; тел.: +7 (383) 330-67-71; сайт: <https://www.catalysis.ru/>; e-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru); директор ИК СО РАН, академик РАН Бухтияров Валерий Иванович.

**Председатель комиссии** – д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

**Члены комиссии:**

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

«01» февраля 2024 г.



## Заключение

**о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы**

по диссертации Рязанова Кирилла Сергеевича, выполненной на тему: «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ », представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Экспертная комиссия в составе

**председателя комиссии** – д-р хим. наук, проф. Докичева Владимира Анатольевича,

**членов комиссии** – д-р хим. наук, проф. Халилова Леонарда Мухибовича, д-р хим. наук, проф. Ахметовой Вниры Рахимовны

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат ([www.antiplagiat.ru](http://www.antiplagiat.ru)) выявил 17,67 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 17,67 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича, выполненной на тему: «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ » представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

**Приложение:** Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ » представленной на соискание ученой степени кандидата наук

по специальности 1.4.3. Органическая химия (система антиплагиат [www.antiplagiat.ru](http://www.antiplagiat.ru)).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 08, 13, 22, 38 – ссылки на публикации автора диссертации.
2. Источники № 04, 09, 11, 16, 17-20, 24, 26, 29, 31, 34-37, 39-45, 50, 51, 56, 58-60, 64, 65, 67, 74 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.
3. Источники № 06, 21, 30, 32, 33, 46 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленные по ГОСТ.
4. Источники № 12, 23, 25, 27, 14, – содержат общие элементы для описания сигналов ЯМР и структурные элементы схем превращения веществ

**Председатель комиссии** – д-р хим. наук, проф. Докичев Владимир Анатольевич

**Члены комиссии:**

д-р хим. наук, проф. Халилов Леонард Мухибович

д-р хим. наук, проф. Ахметова Внира Рахимовна

**Председатель диссертационного совета** 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.

**Ученый секретарь диссертационного совета** 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.



Хурсан С.Л.

Шарипов Г.Л.

«01» февраля 2024 г.