

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. руководителя Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук

Мартыненко В.Б.

2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый однореакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), в лаборатории каталитического синтеза.

В период подготовки диссертации с 01.09.2016 по 31.08.2020 соискатель Рязанов Кирилл Сергеевич обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН).

В 2014 году Рязанов Кирилл Сергеевич окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с

присвоением квалификации «Химия» (освоил программу магистратуры по направлению подготовки 04.04.01 Химия), после чего поступил в аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Органическая химия, которую окончил в 2020 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка об обучении № 6, содержащая данные о сдаче кандидатских экзаменов по следующим дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («хорошо», 26 мая 2017 г.) и иностранному языку (английский) («хорошо», 31 мая 2017 г.) выдана 07 февраля 2022 г. Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук». **Удостоверение о сдаче кандидатского экзамена № 84-21**, выданное 28 декабря 2021 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный университет», содержит сведения о сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.3. Органическая химия («отлично», 27 декабря 2021 г.).

Научный руководитель – Тулябаева Лилия Инверовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Рязанова К.С. является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп.

9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад Рязанова К.С. заключается в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, постановке задач, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований. Диссертация написана автором самостоятельно. Автором разработан новый одnoreакторный метод синтеза трехчленных борорганических соединений – бориранов, реакцией олефинов с галогенидами бора, под действием. Материалы исследований опубликованы и представлены на научных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного и аналитического оборудования, и статистической обработке полученных результатов.

Научная новизна полученных результатов

Разработан новый одnoreакторный метод синтеза бориранов, основанный на взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора BX_3 ($X = F, Cl$) или $RBCl_2$ ($R =$ алкил, циклоалкил, арил), в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и металлического Mg (акцептор ионов галогена).

Впервые взаимодействием α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (или $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$) в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg получены ранее не известные 1-(хлор)фтор-2-алкилзамещенные борираны в виде комплексов с SMe_2 (или BF_3).

Показано, что при взаимодействии 1-(фтор)хлор-2-алкилзамещенных бориранов с H_2O образуются ранее не описанные производные бориновой кислоты – 1-гидроксиборираны.

Впервые на основе расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции методом квантово-химического DFT-исследования предложен теоретически обоснованный механизм реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 в присутствии металлического Mg и катализатора Cp_2TiCl_2 .

Впервые изучено влияние структуры исходных дихлорборанов (EtBCl_2 , $n\text{-PentBCl}_2$, $n\text{-HexBCl}_2$, cyclo-OctBCl_2 , NorbBCl_2 , PhBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, $\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$) в реакции с α -олефинами на выход и селективность образования целевых бориранов.

Разработан новый метод синтеза 1-алкенилборанов взаимодействием аминодихлорборанов ($i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ и $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$) с α -олефинами в условиях реакции циклоборирования.

Впервые обнаружено, что в отличие от ациклических α -олефинов циклические олефины, например, циклогептен, циклооктен, циклододецен, норборнен вовлекаются в катализируемую $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ реакцию с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pent}$) с образованием продуктов гидроборирования. На основе этих реакций разработан новый метод получения дициклоалкилборанатов.

Практическая значимость и ценность результатов

Разработан новый эффективный каталитический метод синтеза бориранов, основанный на реакции циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора под действием катализатора Cp_2TiCl_2 , который позволяет

синтезировать ранее не описанные и труднодоступные трехчленные борацикланы – 1-фтор(хлор,гидрокси,алкил,циклоалкокси)-2-замещенные борираны. Разработанные в диссертационной работе методы и подходы к синтезу замещенных бориранов обладают высокой степенью новизны, 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.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных трудов, из них 5 статей и 1 обзор в журналах, рекомендованных ВАК и цитируемых Scopus и Web of Science, 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций, получено 2 патента РФ.

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Khusainova L. I. Cp₂TiCl₂-catalyzed cycloboration of α-olefins with PhBCl₂ 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 α-olefins into boriranes under Cp₂TiCl₂ 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. Cp₂TiCl₂-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. У. М. Джемилев. «Борсодержащие малые циклы — синтез, свойства и перспективы применения» / У. М. Джемилев, Л. И. Хусаинова, **К. С. Рязанов**, Л. О. Хафизова. – DOI 10.1007/s11172-021-3292-2 // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2021. – Т. 70. – № 10. – С. 1851-1892.

7. **К. С. Рязанов**. Синтез 4-замещенных 2-фенил-1,3,2-диоксабороланов реакцией 2-замещенных-1-фенилбориранов с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом / **Рязанов К. С.**, Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. // XX всероссийская конференция молодых ученых-химиков: сб. тезисов докладов. Нижний Новгород, 2017г. – С. 183. ISBN: 978-5-91326-377-3.

8. **К. С. Рязанов**. Синтез 2-алкил(арил)-1-пентилбориранов реакцией α-олефинов с PenTbCl₂·SMe₂, катализируемой Cp₂TiCl₂ / **Рязанов К. С.**, Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. // III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки». Посвящается памяти академика АН РБ, д.т.н., проф. Р. Н. Гимаева и д.х.н., проф. Ф. Х. Кудашевой: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017г. – С. 136-138.

9. **К. С. Рязанов.** Синтез и комплексообразование 1-фтор(хлор, фенил)-2-алкил(арил,бензил)бориранов / **Рязанов К. С.,** Уразова Н. Р., Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. // III Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения химии в агропромышленном комплексе», посвященная 75-летию академика АН РБ И.Б. Абдрахманова: сб. тезисов докладов. Уфа., 2017г. – С. 44-48. ISBN: 9875745605659.
10. **К. С. Рязанов.** циклоборирование α -олефинов с помощью RNBF_2 под действием катализатора Cr_2TiCl_2 / **Рязанов К. С.,** Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Джемилев У. М. // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. VII Всероссийская конференция с международным участием: сб. тезисов докладов. Чебоксары, 2018 г. – С. 158.
11. Л. И. Хусаинова Синтез бориран-1-олов реакцией 1-фтор(хлор)бориранов с водой / Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.** // IX молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018»: сб. тезисов докладов. Москва, 2018г. – С. 714. – 1 CD-ROM. ISBN 978-5-00122-266-8.
12. Л. И. Хусаинова. Хемоселективность реакции α -олефинов с дихлорборанами RBCl_2 , катализируемой Cr_2TiCl_2 // Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.,** Хафизова Л. О., Джемилев У. М. // V Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии»: сб. тезисов докладов. Судак, 2019 г. – С. 105. ISBN: 978-5-00150-465-8.
13. Патент Российской Федерации RU2688195C2, МПК C07F 5/00. Способ получения 1,2-диалкилбориранов / Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.,** Тюмкина Т. В., Джемилев У. М.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН №2017135993; заявлен 10.10.2017; опубл. 10.04.2019. Бюл. № 10.
14. Патент Российской Федерации RU2710586C1, МПК C07F 5/04. Способ получения дициклоалкил(бицикло[2.2.1]гепт-2-ил)алкилборонатов / Хафизова

Л. О., Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.**, Тюмкина Т. В., Джемилев У. М.;
заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2019104968; заявлен
21.02.2019; опубл. 30.12.2019. Бюл. № 1.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Рязанова Кирилла Сергеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия: п. 1 (выделение и очистка новых соединений), п. 2 (открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования).

Диссертация «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » Рязанова Кирилла Сергеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (Химические науки).

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 25 человек. Принимало участие в голосовании 25 человек.

Результаты голосования: «за» – 25 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол №3 от «01» апреля 2022 г.

Председатель объединенного

семинара ИНК УФИЦ РАН, д.х.н.

Д.Ш. Сабиров

Секретарь объединенного

семинара ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.

Р.Г. Савченко