

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый однореакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность темы исследования. Развитие химии борорганических соединений за последние годы связано, прежде всего, с расширением области их применения в медицине (противоопухолевые препараты и борнейтронозахватная терапия), а также перспективами применения в качестве донорно-акцепторных материалов в нелинейной оптике. С участием соединений бора открыто множество оригинальных реакций (гидроборирование, аллилбор-ацетиленовая конденсация, реакция Сузуки), что позволило разработать новые перспективные для практического применения методы синтеза различных классов органоборанов, где важную роль сыграли работы российских ученых.

Среди различных классов органических соединений бора особое внимание привлекают циклические борорганические соединения, которые интересны как в теоретическом, так и в практическом отношении. Достижения последних лет в области химии бора цикланов связаны с перспективами использования в качестве фотоуправляемых молекулярных переключателей для молекулярной электроники и фотоники, материалов для сенсорных датчиков, светоизлучающих и электронных устройств.

Поскольку циклические борорганические соединения имеют большое теоретическое значение и находят разнообразные сферы применения, создание эффективных методов синтеза циклических борорганических соединений на основе промышленно доступных реагентов (олефинов, катализатора Cr_2TiCl_2 и

галогенидов бора) представляется важной и актуальной задачей органической химии.

Научная новизна работы. В результате проведенных соискателем систематических исследований разработан новый одnoreакторный метод синтеза циклических трехчленных борорганических соединений, основанный на взаимодействии олефинов с галогенидами бора под действием катализатора Cp_2TiCl_2 .

Автором впервые установлено, что реакция α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 приводит к 1-хлор-2-замещенным бориранам, стабильных в составе комплекса с SMe_2 .

Показано, что 1-хлор-2-замещенные борираны вступают в реакцию гидролиза с образованием 1-гидрокси-2-замещенных бориранов.

Автором впервые получены и охарактеризованы 1-фтор-2-замещенные борираны в виде ассоциатов с BF_3 реакцией α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 .

По результатам DFT-исследования предложен теоретический механизм реакции трансметаллирования 2-этилтитанацклопропана хлоридом бора, являющейся ключевой стадией взаимодействия α -олефинов с хлоридом бора в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 .

Заслуживает особого внимания разработанный автором принципиально новый способ получения 1,2-дизамещенных бориранов реакцией α -олефинов с RBCl_2 (PhBCl_2 , EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, *cyclo-Oct* BCl_2 , *Norb* BCl_2), катализируемой Cp_2TiCl_2 .

Установлено, что циклические олефины в условиях реакции циклоборирования α -олефинов приводят к продуктам гидроборирования.

Рязановым К.С. изучено влияние атома азота, непосредственно связанного с атомом бора, в исходных дихлорборанах на реакцию циклоборирования. Обнаружено, что аминокбораны в условиях реакции

циклоборирования α -олефинов образуют продукты боририрования (1-алкенилбораны).

Теоретическая и практическая значимость работы. Новые результаты, полученные в работе Рязанова К.С., отражают фундаментальные направления развития современного органического синтеза. Разработан новый эффективный одnoreакторный метод синтеза трехчленных борацикланов – бориранов, которые могут быть использованы в качестве синтонов в органическом синтезе. Раскрыты возможности получения труднодоступных 1-гидроксибориранов путем гидролиза борацикланов. Разработанные диссертантом методы и подходы к синтезу замещенных бориранов имеют ценное синтетическое значение и перспективны для дальнейшего изучения с целью разработки современных медицинских препаратов.

Степень обоснованности выводов и достоверность полученных результатов. Сделанные в результате диссертационного исследования научные выводы и положения, выносимые на защиту, обоснованы наличием огромного количества экспериментальных данных. Диссертантом проделана большая синтетическая работа, которая логично структурирована. Состав и строение новых синтезированных соединений надежно доказаны с применением современных методов идентификации органических и металлоорганических молекул (1D и 2D ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , масс-спектрометрии), а также с помощью химических трансформаций, что не вызывает сомнений о достоверности полученных результатов.

Диссертация Рязанова К.С. имеет классическую структуру и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка сокращений и литературы. Диссертация изложена на 171 странице содержит 122 схемы, 3 таблицы, 12 рисунков, список литературных источников из 133 наименований. Представленная автором диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы** и **замечания**:

1. Что происходит и что образуется в реакции α -олефинов с галогенидами бора без участия катализатора и металлического магния?

2. Объясните последовательность выбора галогенидов бора – почему сначала изучили хлорид, фторид, затем бромид и только потом йодид бора?

3. Почему выбрали именно тетрагидрофурановый комплекс трифторида бора, а не другие его комплексы?

4. Почему реакции с фенил-дихлорбораном (PhBCl_2) проходят при комнатной температуре, а в реакциях с алкилдихлорборанами необходим термический нагрев?

5. Не дана ссылка на литературный источник по методике окисления бориранов с помощью H_2O_2 в щелочной среде с целью получения спиртов. Соответственно, возникает вопрос: эта методика разработана диссертантом? Почему из одного борирана образуется три разных спирта (диол и два моноола)? Что подтверждает наличие одного целевого продукта (борирана)?

6. 1-Хлор-2-гексилбориран (соединение **3**) в диссертации изображен в квадратных скобках, а в автореферате – нет. Это случайная описка или структура имеет предположительный характер?

7. В главе 2.1. диссертации речь идет о комплексе $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Однако в схеме 2.1.3. изображена схема образования 2-хлор-1,2-оксаборинана **10** с участием BCl_3 (без комплекса). Это опечатка?

8. В диссертации соединение **10** взято в квадратные скобки. Его структура имеет предположительный характер или что?

9. В главе 2.1. указано «При более низких температурах (210К-298К) спектры ЯМР ^1H и ^{13}C еще менее информативны ...» , но ранее ничего не говорилось о температуре съемки этих спектров.

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают качества и значимости работы.

Заключение

В работе соискателя Рязанова К.С. решена научная задача – разработан новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 . Основные научные положения и выводы базируются на объективных экспериментальных данных и вносят существенный вклад в развитие химии борорганических соединений. Автореферат и научные публикации полностью отражают содержание диссертации.

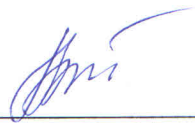
Представленная работа Рязанова Кирилла Сергеевича по своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости в области тонкого органического синтеза и полученным результатам соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Рязанов Кирилл Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Оппонент Раскильдина Гульнара Зинуровна

д-р хим. наук, (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13 – Нефтехимия), доцент, профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ)

E-mail: graskildina444@mail.ru,

тел.: +7 (347) 242-08-54.


«22» 03 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический
университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ)

Адрес организации: Российская Федерация, 450064, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

E-mail: info@rusoil.net;

тел.: +7 (347) 242-03-70.

Сайт организации: www.rusoil.net

Подпись Раскильдиной Гульнары Зинуровны заверяю:

Проректор по научной и инновационной
работе УГНТУ



/ И.Г. Ибрагимов

03 2024 г.

