

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки **Федеральный
исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
академии наук»**

академик РАН, Бухтияров Валерий
Иванович



“22” 03 2024 г

ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки **Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»** на диссертацию **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.

Химия соединений бора постоянно привлекает внимание исследователей, о чем свидетельствует знаменательный факт присуждения трех Нобелевских премий по химии бора (У.Н. Липскомб (1976 г.), Г. Браун (1979 г.), А. Сузуки (2010 г)).

Одним из перспективных направлений в химии борорганических соединений является химия циклических соединений бора, которые интересны как теоретическом, так и в практическом отношении.

Среди борацикланов малые циклы с атомом бора практически не изучены. По всей видимости, из-за отсутствия эффективных методов их синтеза. Однако в данной области за последние 10 лет очевиден прорыв - появилось несколько новых методов, а именно, двойное гидроборирование ацетиленкарбоксилатов, [2+1]-циклоприсоединение ацетиленов к бориленам. До недавнего времени данные о каталитическом методе синтеза трехчленных борорганических соединений отсутствовали.

В связи с этим работа, посвященная разработке нового каталитического метода синтеза трехчленных борацикланов, исходя из доступных олефинов и галогенидов бора, **является важной и актуальной задачей.**

Работа является частью плановых исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского федерального исследовательского центра Института нефтехимии и катализа Российской академии наук и выполнена в соответствии с научным направлением института.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора на тему «Трехчленные борацикланы – борираны и борирены. Синтез, свойства и перспективы применения», обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключение, выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 171 страницах компьютерного набора (формат А4), включает 3 таблицы, 27 схем и 6 рисунков (95 схем и 4 рисунка лит. обзора).

Литературный обзор выполнен на тему: «Трехчленные борацикланы – борираны и борирены. Синтез, свойства и перспективы применения». В рамках литературного обзора проведен достаточно полный охват литературных сведений по обсуждаемой проблеме. В нем обобщены и систематизированы известные в мировой литературе результаты исследований по получению, свойствам и перспективам применения бориранов и бориренов. Материалы

литературного обзора опубликованы в виде обзорной статьи в журнале Известия АН. Серия химическая в 2021 г.

Глава 2 диссертации представляет собой обсуждение результатов работы и состоит из 5 разделов.

Раздел 1 посвящен исследованию реакции циклоборирования α -олефинов под действием $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемой Cr_2TiCl_2 . В данном разделе описывается впервые проведенное исследование процесса прямого циклоборирования α -олефинов под действием $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в ТГФ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 с образованием 1-хлор-2-арил(алкил)бориранов. Показано, что данная реакция имеет общий характер и позволяет в одну препаративную стадию в мягких условиях получать 1-хлорборираны и производные бориновой кислоты – 1-гидоксиборираны, в том числе, ранее не описанные в литературе.

Раздел 2 посвящен исследованию возможности расширения круга исходных борсодержащих соединений в реакции циклоборирования. Показано, что для получения целевых бориранов может быть успешно использован комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Продуктами такой реакции являются 1-фторборираны, которые также могут быть превращены в 1-гидоксиборираны путем гидролиза.

Раздел 3 описывает квантово-химические расчеты возможного механизма реакции переметаллирования промежуточного титанорганического аддукта под действием хлорида бора – ключевой стадии циклоборирования. Проведенные DFT-расчеты методом PBE/3z, реализованным в программе PRIRODA 6.0 позволили впервые предположить двухстадийный механизм замены атома переходного металла в титаноциклопропане на атом бора, включающий атаку BCl_3 титанациклопропана с незамещенной стороны с раскрытием цикла и последующую внутримолекулярную перегруппировку с образованием 1-хлорзамещенного борирана и регенерацией катализатора.

Раздел 4 посвящен описанию результатов исследования каталитического циклоборирования олефинов под действием борорганических соединений RBCl_2 . Показано, что для ациклических α -олефинов с хорошим выходом происходит образование соответствующих R-замещенных бориранов, в то время как для циклических олефинов преимущественной является реакция гидроборирования с образованием циклоалкил(хлор)боранов.

Раздел 5 описывает исследование катализируемого Cp_2TiCl_2 взаимодействия α -олефинов с аминодихлорборанами. Установлено, что в данном случае основным процессом является реакция гидроборирования, а образования циклических борсодержащих соединений не наблюдается.

В экспериментальной части диссертационной работы приведены подробные методики проведенных экспериментов, описаны спектральные характеристики полученных соединений, подтверждающие их строение.

Приведенные в диссертационной работе Рязанова К.С. научные положения и выводы, базирующиеся на многочисленных проведенных экспериментах, являются обоснованными и значимыми, достоверность результатов подтверждается данными физико-химических исследований и не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в разработке новых методов синтеза бориранов, основанных на взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора, катализируемом Cp_2TiCl_2 ; в разработке методов синтеза ранее неописанных производных бориновой кислоты – 1-гидроксибориранов. На основе квантово-химических расчетов предложен механизм реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 катализируемого Cp_2TiCl_2 . Разработан новый селективный метод синтеза *транс*-1-алкенилборанов взаимодействием аминодихлорборанов (*i*- Pr_2NBCl_2 и *n*- Pr_2NBCl_2) с α -олефинами.

Практическая значимость полученных соискателем результатов состоит в разработке нового эффективного каталитического метода синтеза бориранов, по реакции циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора под действием катализатора Cr_2TiCl_2 , который позволяет синтезировать ранее неописанные и труднодоступные трехчленные борацикланы – 1-фтор(хлор,гидрокси,алкил,циклоалкокси)-2-замещенные борираны.

Опубликованные работы (статьи, патенты, тезисы докладов) раскрывают и передают основное содержание диссертационной работы. Результаты исследования докладывались и обсуждались на XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков: (Нижний Новгород, 2017г.); III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», посвященной памяти академика АН РБ, д.т.н., проф. Р. Н. Гимаева и д.х.н., проф. Ф. Х. Кудашевой (Уфа, 2017г.); III Всероссийской молодежной конференции-школе с международным участием «Достижения химии в агропромышленном комплексе», посвященной 75-летию академика АН РБ И.Б. Абдрахманова (Уфа, 2017г.); VII Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2018г.); IX молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018» (Москва, 2018г.); V Междисциплинарной конференции «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (Судак, 2019 г.).

Диссертация и автореферат выдержаны по форме и объему, хорошо оформлены и соответствуют всем требованиям ВАК.

Автореферат отражает основные положения и выводы диссертации.

Представленная работа вносит весомый вклад в развитие теории и практики органической химии, а также металлокомплексного катализа и представляет законченное систематическое исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Результаты работы Рязанова К.С. могут быть рекомендованы к использованию в Московском, Санкт-Петербургском, Башкирском государственных университетах, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (г. Казань), Институте органической химии РАН, Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и других научно-исследовательских центрах, занимающихся органической и элементоорганической химией, исследованиями в области каталитического синтеза.

Несмотря на высокий научный уровень выполнения диссертации, и общую положительную оценку работы, имеются следующие **вопросы и замечания:**

1) Исследовались ли автором другие типы каталитических систем на основе титана, или, возможно, других переходных металлов, в реакции синтеза бориранов? Чем обусловлен выбор именно Cr_2TiCl_2 в качестве катализатора?

2) При окислительном гидролизе бориранов под действием перекиси водорода в щелочной среде, наряду с диолами, наблюдается образование одноатомных спиртов. Как можно объяснить образование данных соединений?

3) Работа содержит некоторое количество опечаток и неудачных выражений, которое, впрочем, невелико.

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер и не снижают научной ценности работы.

Диссертация Рязанова К.С. является научной квалификационной работой, в которой решена задача по разработке нового одnoreакторного каталитического метода синтеза бориранов реакцией α -олефинов с галогенидами бора, соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор – Рязанов Кирилл Сергеевич **заслуживает присуждение ученой**

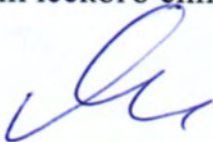
степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. –
Органическая химия.

Рецензируемая работа обсуждена на семинаре Отдела тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН 17 января 2024, протокол № 1.

Отзыв подготовили

С.н.с. Отдела тонкого органического синтеза ИК СО РАН

к.х.н.



Приходько Сергей Александрович

Зам. директора ИК СО РАН
д.х.н., проф. РАН



Адонин Николай Юрьевич

Подписи Приходько С.А. и Адонина Н.Ю. удостоверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Дубинин Ю.В.

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: bic@catalysis.ru