

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый однореакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Возникновение в последние годы новых подходов к синтезу, изучению структуры и химических превращений трехчленных борацикланов, в частности, бориранов обусловлено широким практическим применением этих бор-органических соединений (оптические материалы, сенсорные датчики, светозлучающие и электронные устройства, перспективные лекарственные препараты), а также интересными особенностями строения, обусловленными присутствием атома бора в трехчленном цикле. Поэтому рецензируемая диссертационная работа, посвященная разработке нового однореакторного каталитического метода синтеза замещенных бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с ди- и тригалогенидами бора под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии металлического магния в качестве акцептора ионов галогена представляется важным и актуальным исследованием.

Основными итогами рассматриваемой работы можно считать осуществление циклоборирования α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в ТГФ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 с получением 1-хлор-2-арил(алкил)бориранов. Гидролиз последних приводит к неописанным ранее производным бориновой кислоты – 1-гидроксибориранам, которые в присутствии безводного MgSO_4 превращаются в соответствующие ангидриды. Показано также, что циклоборирование алифатических α -олефинов с использованием $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в тетрагидрофуране также приводит к ранее неописанным 1-фторбориранам, гидролизом которых можно получить соответствующие производные бориновой кислоты. На основании расчётных данных в рамках метода РВЕ/3z (программный пакет ПРИРОДА) впервые предложен двухстадийный механизм замены атома переходного металла в титанацклопропане на атом бора. Показано, что на первой стадии реагент BCl_3 атакует титанацклопропан с незамещенной стороны, что сопровождается его раскрытием. В результате последующей внутримолекулярной перегруппировки и регенерации катализатора формируется 1-хлор-замещенный бориран. Установлено также, что в условиях реакции циклоборирования непредельных соединений с помощью RBCl_2 (R – алкил-, арил-) ациклические α -олефины образуют борираны, в то время как циклические олефины в тех же условиях дают продукты гидроборирования: циклоакил(хлор)бораны. Взаимодействие ароматических α -олефинов с дихлорборанами, содержащими атом азота, приводит к селективному образованию *транс*-алкенилборанов; алифатические α -олефины в этих условиях образуют смесь продуктов боририрования и гидроборирования.

Следует также отметить весьма представительный список публикаций в высокорейтинговых журналах, отражающих основное содержание диссертации.

В целом диссертационная работа К.С. Рязанова может рассматриваться как многоплановое и законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Основные замечания по автореферату сводятся к следующему:

1. В работе встречаются неясности, связанные с препаративной химией. Так соискатель нигде прямо не указывает на агрегатное состояние синтезированных бориранов. Можно только предположить, что при обычных условиях это в основном твердые соединения, которые являются термически нестабильными и устойчивы лишь в растворах. В частности, это касается и 1-фенилбориранов **23 a-g**, которые в процессе возгонки разрушаются (с. 15). Далее автор, описывая свойства пиридинового комплекса борирана **23b** пишет: «...из-за низкой прочности комплекса (**23b**)·Py в условиях термической возгонки пиридиновый комплекс разрушался с образованием свободного от молекул пиридина борирана **23b**.» **Вопрос:** а последний в этих условиях умудрился уцелеть? Еще одна неясность связана со схемой 5 (с. 10). Бориран-1-олы **14a,b** надо полагать также являются твердыми соединениями? Каким образом тогда осуществлялся процесс ангидризации последних? Выдерживанием твердого вещества над безводным MgSO₄? Или использовался растворитель? А сами ангидриды **15 a,b** – твердые соединения? Тогда что можно сказать относительно их стабильности при обычных условиях в плане проведения рентгеноструктурного анализа? Помимо этого неясно, каков выход побочного продукта **10** (рис. 2, с. 9)? И какие еще продукты образуются при минимальном выходе 45% в случае 1-фторбориранов **20** (схема 7, с. 11)?
2. Нетрудно видеть, что структура **3** (схема 2, с. 8) содержит два хиральных центра: C² и атом бора. В таком случае теоретически там возможно существование двух изомеров: *цис*- и *транс*. Какой из них реализуется преимущественно в растворе? И почему? Нигде в работе этот вопрос не обсуждается.
3. Соискатель представил интересные соображения по теоретическому исследованию механизма переметаллирования титанацклопропана хлоридом бора (раздел 3). Однако возникает закономерный вопрос о роли растворителя в этом процессе (ТГФ): изменится ли относительная энергетика возможных путей реакции при явном или неявном учете присутствия одной или нескольких молекул ТГФ на стадии переметаллирования (схема 8, с. 13)?
4. Не совсем понятно, каким образом формируются структуры А и В (рис. 5, с. 16). Существуют ли дополнительные доказательства их образования помимо данных масс-спектрометрии?

Сказанное не умаляет значимости полученных результатов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый одnoreакторный метод синтеза бори-

ранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » является научно-квалификационным исследованием, в рамках которого получены ценные в теоретическом и прикладном аспектах научные результаты в области органической химии, а именно, предложен новый одnoreакторный каталитический метод синтеза замещенных бориранов, основанный на взаимодействии α -олефинов с ди- и тригалогенидами бора. Данное исследование выполнено на современном экспериментальном и теоретическом уровнях. Представленная работа по своим качествам отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор Рязанов Кирилл Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Кузнецов Валерий Владимирович, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры «Физика» Уфимского государственного нефтяного технического университета.
E-mail: kuzmaggy@mail.ru; тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»;
450064, РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел.: (347) 242-03-70,
e-mail: info@rusoil.net, адрес официального сайта организации:
<http://www.rusoil.net>

«Я, Кузнецов Валерий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.»

19.03.2024 г.

Подпись В.В. Кузнецова *удостоверено*
Нач. ОРП



О.А. Дадаян