

Отзыв

официального оппонента Волчо Константина Петровича
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»

На протяжении многих лет в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН проводятся исследования, посвященные синтезу и трансформациям различных классов органических и металлоорганических соединений с участием оригинальных каталитических систем, включая недавно начатые работы по вовлечению в эти превращения органических соединений бора. В продолжение этих исследований соискателем были впервые запланированы работы по созданию каталитического способа получения редких соединений бора – борациклопропанов, которые относятся к напряженным циклическим системам, синтез и исследования свойств которых достаточно проблематичен. На сегодняшний день химия соединений бора является одной из быстро развивающихся отраслей науки. Органические производные бора используются во многих областях органической химии в качестве реагентов или полупродуктов для синтеза более сложных молекул. Известны борсодержащие медицинские препараты, широкое развитие получили и направления, связанные с синтезом комплексных борорганических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, в том числе магнитными, основываясь на которые предлагается использовать такие соединения в приборах оптоэлектроники. В свете вышеизложенного, работа Рязанова К.С., направленная по разработку новых методов синтеза борацикланов является **важной и актуальной**.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 171 странице. Она построена традиционным способом и состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной обсуждению результатов, экспериментальной части, заключения и выводов, а также списка цитируемой литературы (133 источника).

В очень полезном **литературном обзоре** обобщены и систематизированы исследования последних 20 лет в области синтеза, свойств и перспектив применения насыщенных и ненасыщенных трехчленных борсодержащих карбоциклов с одним атомом бора (бориранов, бориренов). На основании проведенного анализа сделан выбор проблемы, на решение которой направлена представленная диссертация

Далее приведены описание и анализ основных результатов, полученных автором. Работа оставляет впечатление цельного и хорошо спланированного исследования. Из важнейших результатов работы следует отметить следующие, обуславливающие высокую **научную новизну**:

Соискателем впервые осуществлено циклоборирование α -олефинов с помощью $BHal_3$ ($Hal = F, Cl$) под действием катализатора Cr_2TiCl_2 с получением 1-галоген-2-замещенных бориранов. Установлено, что в условиях реакции происходит генерирование титанациклопропановых интермедиатов, которые подвергаются трансметаллированию галогенидами бора с образованием соответствующих бориранов. Автором получены стабильные в растворе ТГФ 1-хлор-2-алкилборираны в виде комплекса с SMe реакцией между α -олефинами и $BCl_3 \cdot SMe_2$ в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg . 1-Фторзамещенные борираны выделены в виде ассоциатов с трифторидом бора. На основе 1-галогенсодержащих 2-алкилзамещенных бориранов получены новые производные бориновой кислоты — 1-гидроксборираны.

На основании расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 методом квантово-химического DFT-исследования был предложен теоретически обоснованный механизм.

Наряду с BCl_3 , в качестве борных реагентов для катализируемых Cr_2TiCl_2 реакций циклоборирования α -олефинов предложены (сначала теоретически, а потом и экспериментально) арил(алкил)дихлорбораны RBCl_2 ($\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}$), на основе которых получены и охарактеризованы новые борорганические соединения – 1,2-дизамещенные борираны. Установлено, что в отличие от α -олефинов, циклические олефины в условиях реакции циклоборирования алкилдихлорборанами приводят к продуктам гидроборирования.

Показано, что в отличие от хлорида и фторида бора, а также алки(арил)дихлорборанов, *N*-содержащие дихлорбораны в условиях реакции циклоборирования α -олефинов приводят к продуктам борилирования, предложена возможная схема их образования.

Практическая значимость работы обусловлена созданием эффективных синтетических подходов, позволяющих получать ранее не доступные борсодержащие соединения. Разработанные подходы к доказательству структуры полученных борорганических соединений, содержащие ряд оригинальных находок в методологическом плане, могут представлять интерес для исследователей, проводящих работы в области синтеза борорганических соединений.

В целом, можно констатировать, что диссертационная работа удовлетворяет критериям научной новизны и практической значимости.

В **экспериментальной части** описываются методы исследований и приводятся данные, необходимые для анализа полученных автором результатов и проверки их достоверности. Высокая достоверность полученных результатов и выводов обоснована и применением комплекса современных научных экспериментальных и расчетных подходов.

Заключения и выводы, сделанные в диссертационной работе, в достаточной степени обоснованы экспериментальным материалом, подтверждены современными физико-химическими методами анализа,

корректно обсуждены с позиции современной органической химии и не вызывают сомнений.

Результаты исследования прошли апробацию на всероссийских конференциях. Содержание диссертации отражено в 5 статьях и 1 обзоре в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 патентах и 6 тезисах докладов на конференциях.

Публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Диссертация и автореферат хорошо написаны, обладают внутренним единством, легко читаются и содержат минимальное количество опечаток. Очень удобно выделение изменяемых фрагментов на схемах цветом или рамками. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Замечания

Хотя работа лишена принципиальных недостатков, тем не менее, по ней могут быть сделаны следующие замечания и комментарии:

1. В литературном обзоре самые свежие ссылки датируются 2020 годом. Означает ли это, что интерес к изучаемой области в последнее время угас?
2. Данные на рис. 2.1.2 не полностью соотносятся с результатами из табл. 2.1.1. Так, в соответствии с данными, представленными в таблице, нет различия в выходе продукта при использовании 10 или 20% катализатора (строки 1 и 5), а на рисунке – есть. Зачем в экспериментах, приведенных на рис. 2.1.2, было удвоено количество магния по сравнению с аналогичными экспериментами, описанными в табл. 2.1.1?
3. В разделе 2.5 показано, что стиролы не образуют *B*-аминобориранов при взаимодействии с аминодихлорборанами. А что насчет взаимодействия стиролов с другими реагентами, например, BCl_3 ?

4. Во всех случаях в экспериментальной части приведена нумерация атомов соединений, очевидно, для описания спектров ЯМР, однако, в значительной части случаев спектры ЯМР приведены без использования нумерации атомов, просто перечисляя сдвиги.
5. В выводе 4 указано, что автором «синтезированы новые реагенты для циклоборирования RBCl_2 ». Из формулировки и текста диссертации не понятно, были ли эти соединения ранее не описаны, или они не применялись ранее для циклоборирования. Если первое, их получению стоило уделить больше внимания в общей части.

Видно, что все приведенные выше замечания носят технический или дискуссионный характер и не затрагивают существа работы.

Заключение. В своем исследовании Рязановым К.С. **решена научная задача**, связанная с разработкой нового каталитического метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений. Представленная научная работа Рязанова К.С. в целом является завершенным квалификационным исследованием, имеющим как научную новизну, так и практическую значимость. Полученные результаты вносят весомый вклад в развитие теории и практики органической и элементоорганической химии.

Таким образом, диссертационная работа Рязанова К.С. по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов 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 присуждение ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор РАН,
главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН),
E-mail: volcho@nioch.nsc.ru; тел. +7 (383) 3308870

06.03.2024

Волчо Константин Петрович

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН);**
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирский институт
органической химии СО РАН
Контактный телефон НИОХ СО РАН: (383)330-88-50; E-mail:
benzol@nioch.nsc.ru; адрес официального сайта: <http://web.nioch.nsc.ru/nioch/>

Подпись Волчо К.П. заверяю:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН,

кандидат химических наук



06.03.2024

Бредихин Роман Андреевич