

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 апреля 2024 г. № 127

О присуждении Рязанову Кириллу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новый однокореакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » в виде рукописи по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 07 февраля 2024 г. (протокол заседания № 116) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Рязанов Кирилл Сергеевич, 02 апреля 1992 года рождения. В 2016 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ). В период подготовки диссертации соискатель Рязанов Кирилл Сергеевич обучался в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (с 22.01.2018 аспирантура Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук). В настоящее время работает ведущим инженером по буровым растворам в ГК «МИРРИКО» ООО «Современные сервисные Решения» (г.Казань).

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Тулябаева Лилия Инверовна – кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.15 – Кинетика и катализ), 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.

Официальные оппоненты:

Волчо Константин Петрович – доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия), профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ (ЛФАВ) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

Раскильдина Гульнара Зинуровна – доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия; 02.00.13 - Нефтехимия), профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » представляет собой законченную научную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача в области органической химии, а именно разработан новый каталитический метод синтеза бориранов реакцией α -олефинов с галогенидами бора. Представленная работа по своей актуальности, тематике, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Рязанов Кирилл Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) (г. Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Приходько Сергеем Александровичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником отдела тонкого органического синтеза ИК СО РАН и Адониным Николаем Юрьевичем, доктором химических наук, профессором РАН, заместителем директора ИК СО РАН, утвержденном Бухтияровым Валерием Ивановичем, академиком РАН, директором ИК СО РАН, указала, что диссертационная работа Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по разработке нового каталитического метода синтеза трехчленных борорганических соединений – бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, что вносит весомый вклад в развитие теории и практики, а также металлокомплексного катализа. В заключении отмечается, что диссертация соискателя

Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый одnoreакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cp_2TiCl_2 » 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 действующей редакции), а ее автор, Рязанов Кирилл Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соискатель имеет **14** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **5** статей и **1** обзор в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в системах Scopus и Web of Science, а также тезисов **6** докладов на конференциях, получено **2** патента Российской Федерации. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Khusainova L. I. Cp_2TiCl_2 -catalyzed cycloboration of α -olefins with PhBCl_2 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 Cp_2TiCl_2 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. Cp_2TiCl_2 -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. Джемилев У. М. 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.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва от:

д-ра хим. наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессора кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, доцента Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский Университет Науки и Технологий» Ахметханова Рината Маснавича; канд. хим. наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старшего научного сотрудника лаборатории фосфорсодержащих аналогов природных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Богданова Андрея Владимировича; д-ра хим. наук (02.00.03 – Органическая химия), профессора кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Кузнецова Валерия Владимировича.

В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Фиксировались ли (например, методом ЯМР) промежуточные соединения, описанные в главе 3, где обсуждается механизм реакции? Интересно было бы провести мониторинг модельной реакции во времени, например, методом ЯМР ^{11}B спектроскопии.

2. При исследовании функционально замещенных дихлорборанов было бы интересным узнать поведение, например, O- и S-содержащих борсодержащих реагентов в условиях реакции циклоборирования. В автореферате обсуждаются только N-содержащие дихлорбораны.

3. Относительно мало сведений по анализу полученных соединений методом масс-спектрометрии.

4. 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 ангидридации последних? Выдерживанием твердого вещества над безводным MgSO_4 ? 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)?

5. Нетрудно видеть, что структура 3 (схема 2, с. 8) содержит два хиральных центра: C^2 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.

6. 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)?

7. Не совсем понятно, каким образом формируются структуры А и В (рис. 5, с. 16). Существуют ли дополнительные доказательства их образования помимо данных масс-спектрометрии?

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, 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» **Волчо Константин Петрович** является ведущим специалистом в разработке подходов для проведения направленных селективных каталитических превращений природных соединений и их производных в новые хиральные вещества. Доктор химических наук по специальностям 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.13 - Нефтехимия, профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» **Раскильдина Гульнара Зинуровна** является ведущим специалистом в области полифункциональных карбо- и гетероциклических реагентов, полученных на основе замещенных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацicloалканов.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) (г. Новосибирск) на высоком уровне проводятся исследования в области тонкого органического синтеза с применением каталитических систем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработан одnoreакторный каталитический метод синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов на основе реакции циклоборирования α -олефинов с галогенидами бора под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии магния;

осуществлены реакции циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора ($\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$) в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg с получением ранее не описанных 1-хлор- и 1-фторзамещенных бориранов в виде комплексов с SMe_2 или BF_3 ;

синтезированы ранее не описанные 1-гидроксиборираны гидролизом 1-хлор- или 1-фторбориранов;

предложен механизм катализируемой Cr_2TiCl_2 реакции циклоборирования α -олефинов галогенидами бора на основе квантовохимического моделирования ключевой стадии взаимодействия α -олефинов с BCl_3 (а именно, переметаллирование титанацклопропана хлоридом бора) с использованием метода теории функционала плотности;

предложены новые борсодержащие реагенты (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, cyclo-Oct , NorbBCl_2) для осуществления реакций циклоборирования α -олефинов под действием катализатора Cr_2TiCl_2 с получением 1,2-дизамещенных бориранов;

разработан новый метод синтеза дициклоалкилалкилборонатов реакцией циклических олефинов с RBCl_2 ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Pent}$) под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ с последующим гидролизом;

разработан новый метод синтеза *транс*-1-алкенилборанов реакцией α -олефинов с дихлорборанами RBCl_2 , где $\text{R}=i\text{-Pr}_2\text{N}$, $n\text{-Pr}_2\text{N}$ в условиях реакции циклоборирования.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что разработанные в диссертационной работе каталитические реакции вносят значительный вклад в развитие методологических аспектов химии гетероциклических соединений, способствующих расширению возможностей направленного синтеза целевых малых борсодержащих гетерокарбоциклов. Созданные методологические основы заключаются в разработке новых эффективных методов синтеза трехчленных борацикланов на основе Ti-катализируемых реакций широкого круга олефинов с различными борсодержащими реагентами. Установлено, что на хемоселективность катализируемой Cr_2TiCl_2 реакции α -олефинов с дихлорборанами RBCl_2 оказывает влияние природа заместителя R: в разработанных для циклоборирования условиях катализируемая Cr_2TiCl_2 реакция α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ или $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ приводит к продуктам боририрования (или смеси продуктов боририрования и гидроборирирования), в то время как алкил(циклоалкил-, арил-)дихлорбораны RBCl_2 ($\text{R} = \text{Ar}$, Alk , cyclo-Alk) в тех же условиях образуют исключительно борираны. Обнаружено влияние структуры олефинов на направление реакции с дихлорборанами RBCl_2 : циклические олефины в отличие от α -олефинов при взаимодействии с RBCl_2 под действием Cr_2TiCl_2 образуют продукты гидроборирирования.

Полученные результаты способствуют формированию важных теоретических положений, касающихся основных типов каталитических превращений, характерных для системы олефин–галогенид бора– $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{–Mg–ТГФ}$, а также предполагаемых механизмов этих превращений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

созданы эффективные методы синтеза широкого спектра практически важных циклических и ациклических борорганических соединений (бориранов, хлорциклоалкилалкилборанов, *транс*-1-алкенилборанов), которые представляют интерес в качестве субстратов в реакциях кросс-сочетания, а также основных строительных блоков для получения новых π -сопряженных органических фотофизических и электронных устройств;

разработан подход к получению перспективных 1-гидроксидбориранов и дициклоалкилалкилборанатов на основе каталитического взаимодействия олефинов (α -олефинов и циклоалкенов) с галогенидами бора под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{–Mg}$ с последующим гидролизом.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для **экспериментальных работ** установление состава и структуры синтезированных борорганических соединений осуществлено с использованием физико-химических методов исследования: одномерной (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на ранее разработанных в Институте нефтехимии и катализа методах циклометаллирования непредельных соединений под действием комплексов переходных металлов с учетом современного состояния отечественной и зарубежной литературы по синтезу трехчленных циклических борорганических соединений;

использованы результаты научных исследований по теме диссертации, опубликованные в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, проведении экспериментальных работ, разработке методик синтеза новых борорганических соединений, выделении и очистке, идентификации структуры соединений физико-химическими методами анализа, интерпретации полученных данных, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей и апробации работы на конференциях.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

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.
6. Что происходит и что образуется в реакции α -олефинов с галогенидами бора без участия катализатора и металлического магния?
7. Объясните последовательность выбора галогенидов бора — почему сначала изучили хлорид, фторид, затем бромид и только потом йодид бора?
8. Почему реакции с фенил-дихлорбораном (PhBCl_2) проходят при комнатной температуре, а в реакциях с алкилдихлорборанами необходим термический нагрев?
9. 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)?
10. 1-Хлор-2-гексилбориран (соединение 3) в диссертации изображен в квадратных скобках, а в автореферате — нет. Это случайная описка или структура имеет предположительный характер?
11. 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?
12. В диссертации соединение 10 взято в квадратные скобки. Его структура имеет предположительный характер или что?

13. 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.
14. Вопрос касается реакционной способности связи бор-углерод в цикле и вне цикла. Как вы считаете, какая связь более реакционноспособная и почему? Кислород, например, включается, по связи В-С(*норборнил*). Реакционная способность связи настолько существенная?
15. Вопрос по гидроборированию. В ряде случаев у вас получаются продукты гидроборирования, а где-то получаются продукты циклоборирования. Но почему, например, там, где протекает циклоборирование, не происходит образование продуктов гидроборирования?
16. Как вы различаете моноборзамещенный циклический продукт (бориран) и диборзамещенный ациклический борорганический продукт?
17. В тетракоординированном бориране какой набор сигналов вы видели? Одинарный или двойной? Поскольку два атома в бориране имеют четыре разных заместителя, то должны образоваться стереоизомеры, вы их видели?
18. В качестве растворителя использовали только тетрагидрофуран, причём иногда у вас протекает побочная реакция. А вы не пытались заменить на какой-то другой растворитель эфирного типа, например, диэтиловый эфир?
19. Преимущества и недостатки вашего каталитического метода перед некаталитическими методами получения бориранов. Другими способами получают с другими функциональными группами. Это плюс или минус? У Вас своя ниша получения бориранов, правильно?
20. В спектре HSQC у вас мало сигналов. Где сигналы SMe_2 ?
21. Когда вы берете линейные олефины, то там ключевым интермедиатом является Cr_2Ti , который дальше образует трехчленный цикл. Когда вы берете циклический олефин, то происходит гидроборирование. Хотя система та же самая – катализатор, растворитель и т.д. Но ведь титан же «не знает», какой реагент к нему подходит, линейный или циклический (олефин). Как система распознаёт это? Почему в одном случае гидрид образуется, по вашему предположению, а в другом случае нет?

Соискатель согласился с замечанием 4. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-3, 5-21):

- Ответ на вопрос № 1. Нет, интерес не угас. Более того, в последнее время появились новые способы получения бориранов, которые проиллюстрированы на слайде. Все они представлены в обзоре, написанном китайскими учеными и опубликованном в 2024 году. По поводу тех методов, которые описаны в моем обзоре: реакции двойного гидроборирования и [2+1]-циклоприсоединения - уже достаточно исчерпали себя исходными соединениями. Профессор Вонг умерла в 2020 году. Видимо, с этим и связано отсутствие публикаций по получению изучаемых соединений методом фотоизомеризации органоборанов.

- Ответ на вопрос № 2. Здесь опечатки. 1) при использовании 10 % катализатора выход порядка 50%, как на рис. 2.1.2. 2. Соотношение магния к исходному олефину 1 : 1.
- Ответ на вопрос № 3. Стирол был испытан в реакции циклоборирования с BCl_3 с успешным образованием бориранов. Кроме того, замещенные стиролы (о-, м-, п-метилстиролы) в реакциях с PhBCl_2 образуют 1-фенилзамещенные борираны с высокими выходами.
- Ответ на вопрос № 5. Алкил (циклоалкил, арил)дихлорбораны, действительно, не были ранее спектрально описаны. Но методика их синтеза ранее разработана Гербертом Брауном. Соединения были получены, но спектрально не охарактеризованы. Их окислили до спиртов, которые и были спектрально описаны. Спектрально мы впервые описали (алкил(циклоалкил)дихлорбораны). В реакции циклоборирования они также использованы впервые.
- Ответ на вопрос № 6. В растворе ТГФ остается исходный олефин и образуются оксидборинаны, кроме случая с трифторидом бора, в котором остается исходный олефин. Мы также изучили эти реакции и в других растворителях, таких как толуол, бензол, гексан, хлористый метилен. В этих случаях происходят реакции галоборирования и галогенирования олефинов.
- Ответ на вопрос № 7. Хронологически мы сначала изучали PhBCl_2 и BF_3 -ТГФ. Первоначально было непонятно, почему во 1-фторбориранах (и 1-фенилбориранах) так мало сигналов и где сигналы бора-циклопропана? Однако в диссертации выстроили последовательность от хлорида бора, поскольку именно в 1-хлорбориранах удалось спектрально охарактеризовать бора-циклопропановый фрагмент – обнаружена АВС-спиновая система.
- Ответ на вопрос № 8. Согласно предложенному механизму на стадии внутримолекулярной циклизации наблюдается увеличение активационного барьера при переходе от галогенборанов и фенилдихлорборана к алкилдихлорборанам.
- Ответ на вопрос № 9. Методика в литературе известна, ее описал Г.Браун в 1976 году. Согласен с замечанием, что не указана ссылка на методику. Окисление бориранов мы проводим в щелочной среде. Вероятно, водный раствор щелочи способствует протонированию связи В-С во время окисления. Диол, в свою очередь, подтверждает тот факт, что бор был связан с двумя углеродными атомами. Наличие одного целевого борирана подтверждается единственным сигналом атома бора.
- Ответ на вопрос № 10. Структура 1-хлор-2-гексилборирана подтверждена спектрально.
- Ответ на вопрос №11. Использовался диметилсульфидный комплекс хлорида бора.
- Ответ на вопрос № 12. Структура соединения 2-хлор-замещенного оксидборинана описана с помощью ЯМР-спектроскопии только в статье, но в диссертации эти спектральные данные не приведены.
- Ответ на вопрос № 13. Температура съёмки спектров составляла 298 К.
- Ответ на вопрос № 14. Видимо, структура норборнена при атоме бора стабилизирует бора-циклопропановый фрагмент, что препятствует внедрению атома кислорода в бора-циклопропан, а внедряется по связи бор-углерод норборненового заместителя.

- Ответ на вопрос № 15. Возможно, гидридные комплексы титана образуются в условиях реакции циклоборирования, но они, видимо, не активны и, в результате, проходит именно реакция циклоборирования. Кроме того, мы в спектрах ЯМР фиксировали только единственный продукт. В качестве примесей продукты гидроборирования отсутствуют.
- Ответ на вопрос № 16. По сигналу атома бора: если будет больше, чем один атом бора, то мы увидим это – даже если они очень близки, то все равно увидели бы два рефлекса. В литературе отсутствуют данные по спектральному описанию таких диборзамещенных соединений, поэтому ориентир был на наши экспериментальные данные: мы наблюдали различие в сигнале атома бора в тетракоординированном атоме бора и трехкоординированном атоме бора. С целью получения диборзамещенного соединения (т.е. «посадить» атом бора в первое и второе положение олефина) – эксперименты не проводились. Подтверждением циклической структуры является АВС-спиновая система.
- Ответ на вопрос № 17. Нет, мы наблюдали уширенные сигналы, по которым не могли определить константы спин-спинового взаимодействия. Возможно, образуется только один изомер, возможно, их два, но из-за уширения сигналов протонов мы не могли их различить.
- Ответ на вопрос № 18. Реакция циклоборирования не протекает в других растворителях. Единственный пример — это реакция α -олефинов с PhBCl_2 в диэтиловом эфире.
- Ответ на вопрос № 19. Преимущество в том, что реакция происходит в одну стадию из достаточно легкодоступных соединений – олефинов и галогенидов бора. Существующие методы синтеза бориранов – многостадийные, кроме того, есть необходимость получать исходные соединения, а наш метод «в одном реакторе» – сразу получаем бориран. С помощью нашего метода в 1-ом и 2-ом положениях бора циклопропана можем посадить широкий спектр органических заместителей, а в третьем положении возникает нюанс, т.к. дизамещенные олефины не вступают в реакцию циклоборирования. Да, всё верно, у нас своя ниша получения бориранов.
- Ответ на вопрос № 20. Спектр HSQC: представлен только тот его фрагмент, по которому описали бора циклопропановый фрагмент.
- Ответ на вопрос № 21. Скорее всего, гидриды титана образуются и там, и там. Именно реакция циклоборирования с терминалами олефинами легче протекает, чем видимо, реакция гидроборирования линейных олефинов. А с циклическими олефинами, энергетический барьер реакции переметаллирования (ключевой стадии реакции циклоборирования) высокий, в связи с чем и проходит реакция гидроборирования.

Диссертационная работа Рязанова Кирилла Сергеевича «Новый однореакторный метод синтеза бориранов реакцией олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » полностью соответствует критериям, содержащимся в пп. 9-14 «Положения

о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 17 апреля 2024 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по разработке нового одnoreакторного метода синтеза трехчленных борорганических соединений – бориранов реакцией α -олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 , имеющей важное научное и практическое значение в области органического синтеза, присудить Рязанову Кириллу Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия (Химические науки).

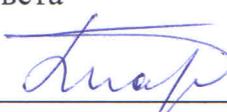
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 4 доктора наук по профилю защищаемой специальности (1.4.3. Органическая химия), участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 14, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор




/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор


/ Шарипов Глюс Лябибович

17.04.2024