

Отзыв

на автореферат диссертации Салахутдинова Рустама Ринатовича «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Р.Р. Салахутдинова направлена на создание удобного препаративного метода синтеза новых классов бораспиранов на основе титан-катализируемой реакции циклоборирования, является безусловно актуальной и имеет фундаментальное значение для металлокомплексного катализа и химии борорганических соединений. Разработка эффективных методов синтеза борсодержащих спиросоединений является довольно сложной задачей органической химии, поскольку спиропроизводные, содержащие атом бора в трехчленном цикле (бораспирокарбоциклы), остаются крайне малоизученными из-за их нестабильности и отсутствия каталитических подходов к их получению.

Научная новизна обусловлена тем, что автором впервые разработаны условия селективного синтеза трех типов ранее неизвестных бораспирокарбоциклов:

1. 1-Фенил-1-бораспироалканов (реакция с PhBCl_2 , выходы 70–80%).
2. 1-Фторзамещенных бораспиранов в виде комплексов с ТГФ (реакция с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$).
3. Стабильных кислородсодержащих спироадамантанов и спиротерпеноидов (с использованием дихлорборанов, в частности, экзо-норборнильного).

Особый интерес представляет обнаруженная автором стабилизация борсодержащего трехчленного цикла за счет введения атома кислорода (B–O–C), что открывает путь к выделению индивидуальных, устойчивых при комнатной температуре спиробориранов (соединения **18a,b**, **26**).

Практическая значимость обусловлена тем, что предложенные методы синтеза достаточно просты и используют доступные реагенты, что позволит легко их воспроизвести в лабораторной практике.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку структура всех ключевых соединений надежно подтверждена комплексом современных физико-химических методов: одномерная (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерная (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, а также DOSY для доказательства принадлежности сигналов одному соединению. В сложных случаях (например, для определения структуры комплекса адамантанового бораспирана) автором использованы квантово-химические расчеты (DFT, GIAO), результаты которых хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Наряду с несомненными достоинствами работы, при прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Из текста автореферата остается не ясным, каким именно образом контролировалась стереохимия при получении спиротерпеноидов из хиральных терпенов (β -пинен, камфен). В выводах указана высокая стереоселективность, но при обсуждении результатов для соединений **19-21** не приведены данные по диастереомерной чистоте продуктов.

2. В качестве замечания по оформлению: на рисунке 4 (стр. 13) приведены структуры комплексов **A-D**, но в тексте обсуждения термодинамических параметров (Таблица 1) не указано, почему именно комплекс **D** (с ТГФ) признан основным, несмотря на то, что некоторые другие ассоциаты (например, **A** с BF_3) имеют близкие расчетные значения химического сдвига бора. Интересен бы был сам факт подробного обсуждения конкуренции между ТГФ и BF_3 за координацию с атомом бора.


3. В работе показана деструкция 1-фенилбораспирана **1a** за 4 часа (стр. 9). Возможно ли замедлить этот процесс (например, хранением при низких температурах или в виде комплексов)?

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижают общей высокой оценки работы и не ставят под сомнение её основные выводы.

Таким образом, по актуальности темы, представленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная работа Салахутдинова Рустама Ринатовича на тему «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » полностью соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждений ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Салахутдинов Р.Р., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Я, Кулаков Иван Вячеславович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02 и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Кулаков Иван Вячеславович, доктор химических наук по специальности 02.00.03. - Органическая химия и 02.00.10 - Биоорганическая химия, доцент, профессор кафедры органической и экологической химии Школы естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет», 625001, г.Тюмень, ул.Перекопская, д. 15а; тел. 8-912-077-5957, E-mail: i.v.kulakov@utmn.ru


Иван Вячеславович Кулаков
13.05.2022

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», <https://www.utmn.ru/>

Подпись профессора кафедры органической и экологической химии, д.х.н. Кулакова И.В. заверяю:

заместитель начальника управления –
начальник отдела рекрутинга и развития персонала _____ Машинова Н.В.

