

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Салахутдинова Рустама Ринатовича «*Синтез бораспирокарбоциклов
по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью
галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2* », представляемую на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. – «Органическая химия»

Рецензируемая диссертационная работа общим объемом 151 страница состоит из введения, обзора литературы (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы (146 наименований).

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью развития методов синтеза борсодержащих спирогетероциклов – весьма редких, большей частью нестабильных и малоизученных соединений, которые, тем не менее могут найти применение в тонком органическом синтезе, медицинской химии и химии новых материалов. Особая ценность авторского подхода к решению данной задачи связана с плодотворным использованием реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов тригалогенидами бора и дигалогенборанами в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$.

Во введении представлены обоснование актуальности исследования, его цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор) представлены каталитические методы формирования В–С связей на основе олефинов с участием комплексов переходных металлов первого ряда *d*-блока. Подробно рассмотрены каталитические реакции гидроборирования, дегидроборилирования олефинов, а также новая Ti-катализируемая реакция циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора. В заключительной части обзора отмечается ограниченное число известных публикаций по синтезу целевых спироборакарбоциклов (только шесть), полученных реакцией [2+2]-циклоприсоединения борандиилборирана к ацетиленам или ацетону при низких температурах. На основании данных обзора автор предлагает идею об использовании разработанной ранее в ИНК УФИЦ РАН реакции каталитического циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора BNaI_3 или дихлорборанов RBCl_2 под действием Cr_2TiCl_2 в при-

сутствии Mg (акцептор галоген-ионов) для построения спиросочлененных с циклоалканами бориранов на основе олефинов с экзоциклической двойной связью.

Во второй главе (обсуждение результатов) рассматриваются подробности синтеза бораспироциклоалканов с различными заместителями у атома бора, доказательства их строения и относительная стабильность.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены характеристика использованной приборной базы для исследования строения целевых соединений, а также данные о квантовохимических программах расчета их структуры и методики синтеза промежуточных и конечных продуктов.

Научная новизна. К наиболее значимым результатам диссертационной работы, отраженным в выводах, можно отнести следующие:

1. Впервые представлен способ получения 1-фенил-1-бораспироалканов реакцией циклоборирования метилиденциклоалканов с фенилбордихлоридом при участии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$.
2. Реализован удобный способ синтеза неописанных ранее 1-фторзамещенных бораспиранов в виде комплексов с молекулой ТГФ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$.
3. Разработаны способы получения новой группы борсодержащих спирогетероциклов: спиро[адамантан-2,2'-бориранов] по реакции циклоборирования метиленадамантана с помощью дихлорборанов RBCl_2 и трифторида бора. Показано, что 1-оксицикло(бицикло)алкилзамещенные спиро[адамантан-2,2'-борираны] существуют в виде стабильных при комнатной температуре индивидуальных соединений.
4. Осуществлен синтез новых 1-фторзамещенных борсодержащих спиротерпеноидов на основе β -пинена, (-)-камфена и метилентанана.
5. Разработан способ синтеза стабильного кислородсодержащего 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенного бораспирана на основе 2-метиленборнана и экзо-норборнилдихлорборана. Показано, что гидролиз данного соединения приводит к соответствующему спиробориранолу с сохранением трехчленного циклического фрагмента.

Таким образом, можно полагать, что результаты работы, отраженные в сформулированных выводах, вытекают из текста диссертации и объективно подтверждаются данными эксперимента.

Практическая значимость работы.

Разработанные синтетические подходы к получению спироборакарбоциклов с учетом потенциальной значимости этих соединений открывает путь к

созданию перспективных реагентов тонкого органического синтеза, новых материалов и борсодержащих биологически активных соединений.

Достоверность результатов и сделанных на их основе выводов

Достоверность результатов настоящей диссертационной работы основана на широком применении современных физических методов исследования (набор методик одномерной и двумерной ЯМР, масс-спектрометрия) и квантово-химических расчетов с использованием программных комплексов ПРИРОДА 06 и GAUSSIAN 09 D.01.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы обсуждены на шести международных и всероссийских профильных научных конференциях. По теме диссертации опубликованы два патента и пять статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Оценка содержания диссертации

Текст диссертации написан достаточно сжато, простым и ясным языком. В частности, подкупает стиль представления материала литературного обзора и отдельных частей обсуждения результатов, когда на схеме показана исчерпывающая информация о выходе и стереорезультате конкретной реакции в зависимости от условий процесса и замещающих групп. Список литературы (146 наименований) достаточно полно отражает достижения отечественной и зарубежной науки по теме диссертации за последние годы.

Вместе с тем автору не удалось избежать типичных стилистических оговорок, неудачных выражений и опечаток; это, в частности, касается фраз на сс. 36, 41, 63, 64, 69. Ссылка [138] в списке литературы на программу ChemCraft v 1.6 представлена без указания на конкретный литературный источник и не содержит данных об издательстве, электронном адресе либо doi. Помимо этого, соискатель ошибочно отождествляет ссылку [125] с указанием на программный комплекс ПРИРОДА; на самом деле это работа Д.Н. Лайкова по созданию базисного набора 3 ζ , которая, как известно, предшествовала ПРИРОДЕ, появившейся лишь через несколько лет.

Замечания по работе

1. На с. 69 представлены результаты предварительного квантовохимического моделирования реакции спиросочлененного с циклогексаном титанациклопропана (схема 2.3). Судя по всему, данный процесс исследовался самим соискателем, никаких сторонних ссылок здесь нет. Приведена величина потенциального барьера (энергия активации Гиббса, ΔG^\ddagger_{298} , 8.4 ккал/моль).

- Отмечено, что для данной реакции барьер невысокий. Использованное расчетное приближение не указано. *И на этом все.* Однако, коль скоро речь о моделировании механизма реакции, было бы уместным отметить: а) характер переходного состояния для превращения продуктов **1** в **2** (с вероятным образованием интермедиатов либо без них); б) вклад энтропийной составляющей в термодинамику исследуемого превращения (т.е. надо было посчитать еще ΔH^\ddagger_{298} и ΔS^\ddagger_{298}); в) декларативное утверждение о невысоком барьере надо подтверждать сравнением с известными параметрами родственных реакций; г) желательно было бы также оценить и термодинамическую выгодность образования продукта **2**, т.е. определить значения ΔG°_{298} , ΔH°_{298} и ΔS°_{298} . Иначе о квантовохимическом моделировании (пусть и предварительном) механизма обсуждаемого процесса не стоило бы и заводить разговор.
2. Феномен геометрической изомерии в монозамещенных циклоалкенах сам по себе достаточно интересен. На сс. 80-82 говорится о неописанных ранее *E*- и *Z*-изомерах 1-метилциклододец-1-ена **12a** – одного из продуктов реакции метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ (схема 2.9). Судя по рис. 2.7, в рамках приближения B3LYP/сс-pVDZ были не только рассчитаны химические сдвиги ^{13}C , но и оптимизирована структура каждого изомера. Однако результаты этого расчета (относительные значения ΔG°_{298} , расчетное и экспериментальное соотношения изомеров) в работе отсутствуют. Жаль: соискатель упустил весьма выигрышный для работы элемент!
 3. В табл. 2.3 (с. 94) приведены термодинамические параметры реакций образования соединений **A-D**; при этом для первых трех веществ значения ΔH и ΔG положительны, а ΔS отрицательна. Это говорит о невозможности самопроизвольного образования подобных мостиковых структур при любых температурах. Однако вместо такого очевидного заключения соискатель делает сомнительный вывод о стабильности ассоциатов **A-C**, хотя само их образование весьма проблематично из-за выраженной эндотермичности соответствующих реакций.
 4. На с. 108 присутствует фраза: «Исследование поверхности потенциальной энергии комплексов 1-фторспиро[адамантан-2,2'-борирана] **22** (**A**, **B**, **C**, **D**) проводилось с использованием программы PRIRODA 06 (метод PBE/3z, MP2/L1), разработанной Лайковым [125].» Комплексы **22** – это «герои» предыдущего замечания. Во-первых, здесь имеются неточности: Д.Н. Лайков, как известно, разработал ПРИРОДУ в соавторстве с Ю.А. Устынюком, проф. МГУ, к тому же приведены не одно, а два приближения: PBE/3z и MP2/L1. Во-вторых, в диссертации отсутствуют данные о результатах расчета в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка MP2/L1 (данные таблицы 2.3 содержат лишь результат одного метода – PBE/3z). То-

гда при чем здесь $MP2/L1$?

5. Достаточно высокий выход продуктов реакции (75% и выше) обычно не вызывает вопросов. Но когда он составляет 35% (табл. 2.1, с. 75), 25% (табл. 2.2, с. 84) либо 11% (схема 2.23, с. 105) возникает закономерный вопрос: что в остатке? Неучтенный продукт, «смола» или вернувшиеся вследствие низкой конверсии исходные соединения? В диссертации этот вопрос оставлен без ответа.

Тем не менее, указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации.

Автореферат отражает суть диссертационной работы

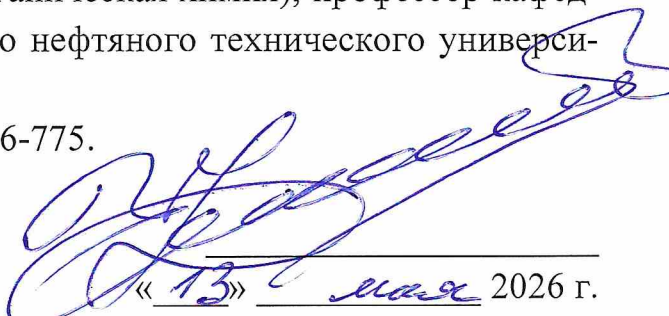
Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Салахутдинова Рустама Ринатовича «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 », представляемая на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия», является научно-квалификационным исследованием, в котором с использованием реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов тригалогенидами бора и дигалогенборанами в присутствии двухкомпонентной каталитической системы Cr_2TiCl_2/Mg синтезированы неописанные ранее бораспироциклоалканы с различными заместителями у атома бора. Данное исследование выполнено на высоком научном уровне, а полученные результаты вносят теоретический и практический вклад в развитие элементарной органической химии.

Таким образом, диссертационная работа Салахутдинова Р.Р. согласно 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 – Салахутдинов Рустам Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент 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.



«13» мая 2026 г.

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>

Подпись Кузнецова Валерия Владимировича *заверяю*:

Нач. ОРП УГНТУ

«13» мая 2026 г.

