

ОТЗЫВ

официального оппонента Сулова Евгения Владимировича на
диссертационную работу

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

Актуальность темы исследования.

Гетероатомные спираны могут применяться в качестве молекулярных переключателей, фотохромных материалов и интермедиатов в органическом синтезе, что обуславливает высокий интерес к ним исследователей. В основном спирогетероциклы представлены в литературе структурами, включающими углерод, кислород, азот и серу, тогда как их борсодержащие аналоги остаются практически неизученными. В тоже время широкое использование органических соединений бора в различных областях науки и техники, и как следствие, появление ежегодных обзорных статей по синтезу и применению борорганических соединений свидетельствуют о значительном интересе исследователей к химии бора.

В связи с этим разработка методов получения труднодоступных бораспирокарбоциклов с использованием ранее открытой в ИНК УФИЦ РАН реакции каталитического циклоборирования олефинов галогенидами бора в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 , а также изучение их свойств являются **актуальной научной задачей** современной органической химии и представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Научная новизна диссертационной работы Салахутдинова Р.Р. заключается в разработке и изучении каталитических методов синтеза ряда борсодержащих спиранов, что вносит вклад в развитие химии борорганических

соединений. В ходе систематических исследований автором впервые были получены 1-фенил- и 1-фторзамещённые боро-спироалканы. Кроме того, впервые синтезированы борсодержащие производные адамантана — спиро[адамантан-2,2'-борираны]. Также следует отметить разработанные способы получения новых борсодержащих спиротерпеноидов на основе терпенов и их метиленовых производных (β -пинена, (-)-камфена, метиленментана и метиленборнана), которые представляют ценность в качестве полупродуктов для синтеза биологически активных соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы Рустама Ринатовича заключается в формировании научных основ для целенаправленного синтеза труднодоступных 1-фтор(фенил, циклоалкокси)-замещённых спироборакарбоциклов с использованием каталитической реакции циклоборирования метилиденциклоалканов галогенидами бора в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. В диссертации решена важная научно-прикладная задача — разработаны способы получения новых химических соединений, обладающих потенциалом для практического применения. Полученные новые производные терпенов и адамантана представляют собой ценные синтоны для формирования библиотек соединений при создании новых лекарственных препаратов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Выносимые на защиту **научные положения и выводы** имеют теоретическое обоснование, а также получили исчерпывающее экспериментальное подтверждение.

Достоверность полученных результатов базируется на комплексном использовании современных физико-химических методов исследования строения органических соединений и не вызывает сомнений. Установление структуры нестабильных борорганических соединений стало результатом скрупулезного анализа данных физико-химических методов идентификации

органических молекул [одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B), гомо- (COSY) и гетероядерная (HSQC, HMBC), диффузионная спектроскопия ЯМР (DOSY), масс-спектрометрия], квантовохимических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{13}C , ^{11}B . Особую роль сыграли эксперименты DOSY (метод диффузионной ЯМР спектроскопия), которые обеспечили дополнительное доказательство структуры.

Представляемая к защите диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы (146 источников). Оформление работы соответствует требованиям ВАК РФ, а структура и объем отвечают критериям для квалификационных исследований данного уровня.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также индексируемых Web of Science и Scopus, имеются тезисы 6 докладов по теме диссертации. Запатентованные способы получения практически важных спиро[адамантан-2,2'-бориранов] и 1-фенил-1-бораспироалканов дополнительно свидетельствуют о **практической значимости** исследования.

Автореферат диссертации представляет собой компактное, но исчерпывающее изложение основных положений и результатов исследования, полностью отражает содержание основной работы.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы** и **замечания**:

1. Проведение взаимодействия метиленадамантана с системой $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ} / \text{Cr}_2\text{TiCl}_2 / \text{Mg}$ в ТГФ при 30°C привело к образованию 2-((адамантан-2-илиден)метил)-2-метиладамантана **23** (Схема 2.15). Есть ли предположение по какому механизму протекает образование данного вещества? Принимает ли в нем участие трифторид бора или Cr_2TiCl_2 ? Почему аналогичное превращение не наблюдается в других случаях?

2. В случае метиленициклододекана автором отмечено образование необычного продукта 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана **20**. Образование которого, по предположению соискателя, протекает при участии образующейся *in situ* частицы монохлорида титанацена Cr_2TiCl . Есть ли предположение почему аналогичные продукты не наблюдались в случае метилиденциклоалканов меньшего размера? Возможно ли, что **20** образуется не в процессе гидролиза, а уже в ходе каталитической реакции?

3. В оптимальных условиях для синтеза 1-фторспиро[2.11]тетрадекана **11a** требуется 1 экв. Mg (см. табл. 2.2), однако в описании на с. 112 приведена загрузка 0.4 экв. Mg.

4. Для соединений **30**, **34** и **36** в спектрах ^{11}B приведены синглеты при -0.97 , 1.00 и 0.94 м.д. В тоже время из-за спин-спинового взаимодействия $^{11}\text{B}-^{19}\text{F}$ следовало бы ожидать дублет. По какой причине наблюдается синглетный, а не дублетный сигнал?

5. Почему соединения **28a,b** сублимировали в потоке кислорода воздуха, как сказано в экспериментальной части? Были ли попытки сублимации этих соединений в инертной атмосфере?

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают качества и значимости работы.

Заключение

В работе соискателя Салахутдинова Рустама Ринатовича *решена научная задача* по разработке способов синтеза труднодоступных бораспирокарбоциклов на основе реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов тригалогенидами бора и дигалогенборанами в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$.

Представленная работа по своей актуальности, новизне, практической значимости и полученным результатам 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

Суслов Евгений Владимирович, кандидат химических наук, (02.00.03 – Органическая химия), заведующий лабораторией направленных трансформаций природных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

E-mail: suslov@nioch.nsc.ru

тел.: +79538789314

/ Суслов Евгений Владимирович

«08» мая 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Адрес организации: 630090, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 9, Новосибирский институт органической химии СО РАН

E-mail: benzol@nioch.nsc.ru

тел.: (383)330-88-50

Сайт организации: <http://web.nioch.nsc.ru/nioch/>

Подпись Суслова Евгения Владимировича заверяю:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН,

кандидат химических наук



/ Бредихин Роман Андреевич

«08» мая 2026 г.