

**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 03 июня 2026 г. № 177

О присуждении Салахутдинову Рустаму Ринатовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез бораспиракарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » в виде рукописи по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 01 апреля 2026 г. (протокол заседания № 164) 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 – Салахутдинов Рустам Ринатович, 1995 года рождения, в 2018 году соискатель окончил химический факультет Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присвоением квалификации «Магистр» по направлению подготовки 04.04.01 Химия. В 2022 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (программа по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель работает в должности координатора по молодёжным проектам Регионального исполкома общероссийского народного фронта в Республике Башкортостан.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в 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 по специальности 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:

Кузнецов Валерий Владимирович – доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Суслов Евгений Владимирович – кандидат химических наук (1.4.3 – Органическая химия, 1.4.16 – Медицинская химия), заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией направленных трансформаций природных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Салахутдинова Рустама Ринатовича на тему «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » представляет собой законченное научное исследование, в котором решена важная задача в области органической химии, а именно разработаны способы синтеза труднодоступных бораспирокарбоциклов на основе реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов галогенидами бора под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Данное исследование выполнено на высоком научном уровне, а полученные результаты вносят теоретический и практический вклад в развитие элементоорганической химии. Представленная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов 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, Салахутдинов Рустам Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» (ФИЦ КазНЦ РАН) г. Казань в своем положительном отзыве, подписанном Богдановым Андреем Владимирович, кандидатом химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старшим научным сотрудником лаборатории фосфорсодержащих аналогов природных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, утвержденном Калачевым Алексеем Алексеевичем, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», доктором физико-математических наук, член-корреспондентом РАН, указала, что диссертация Салахутдинова Рустама Ринатовича «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции

циклоборирования метиленциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » представляет собой научную квалификационную работу, в которой решена научная задача по разработке способов синтеза труднодоступных спироборакарбоциклов с использованием реакции каталитического циклоборирования метиленциклоалканов с помощью галогенидов бора под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, является актуальной и цельной научной работой, по своей научной новизне, значимости и объему полученных данных отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Салахутдинов Рустам Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соискатель имеет **13** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **5** статей в отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них **5** из списка международного цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисы **6** докладов на конференциях, получены **2** патента РФ. 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. α,ω -Dienes in Cr_2TiCl_2 -catalyzed synthesis of boriranes / L.I.Khusainova, L.O. Khafizova, T.V. Tyumkina, **R.R. Salakhutdinov**, U.M. Dzhemilev – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121981 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – V. 950. – 121981.
2. Тулябаева, Л.И. Первый пример синтеза нового класса спироборакарбоциклов реакцией циклоборирования метиленциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой Cr_2TiCl_2 / Л.И. Тулябаева, **Р.Р. Салахутдинов**, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. – DOI: 10.1134/S107042802212020X // Журнал органической химии. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 228–236.
3. Тулябаева, Л.И. Взаимодействие метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Cr_2TiCl_2 / Л.И. Тулябаева, **Р.Р. Салахутдинов**, Т.В. Тюмкина, А.Р. Тулябаев, М.Ф. Абдуллин. – DOI: 10.31857/S0514749224010065 // Журнал органической химии. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 75–85.
4. Тулябаева, Л.И. Циклоборирование метиленовых производных монотерпенов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Cr_2TiCl_2 / Л.И. Тулябаева, **Р.Р. Салахутдинов**, Т.В. Тюмкина, А.Р. Тулябаев. –DOI: 10.1007/s11172-023-4046-0 // Известия АН. Серия химическая. – 2023. – Т. 72, № 10. – С. 2446–2452.

5. Тулябаева, Л.И. Однореакторный метод синтеза спиро[адамантан-2,2'-бориранов] по реакции циклоборирования метиленадамантана с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 / Л.И. Тулябаева, **Р.Р. Салахутдинов**, Т.В. Тюмкина, А. Р. Тулябаев, М.Ф. Абдуллин. –DOI: 10.1007/s11172-024-4308-5 // Известия АН. Серия химическая. – 2024. – Т. 73, № 7. – С. 1907–1915.

6. Патент Российской Федерации RU 2789126 С1, МПК С07F 5/02. Способ получения спиро[адамантан-2,2'-бориранов] / Тулябаева Л.И., **Салахутдинов Р.Р.**, Джемилев У.М.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2022106238; заявлен 10.03.2022; опубл. 30.01.2023. Бюл. № 4.

7. Патент Российской Федерации RU 2800048 С1, МПК С07F 5/02. Способ получения 1-фенил-1-бораспироалканов / Тулябаева Л.И., **Салахутдинов Р.Р.**, Тюмкина Т.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2022130373; заявлен 23.11.2022; опубл. 17.07.2023. Бюл. № 20.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов от:

кандидата химических наук (1.4.3 Органическая химия), старшего преподавателя кафедры органической и медицинской химии Махмутовой. Ляйсан Илдусовны и доктора химических наук (02.00.03.Органическая химии), профессора, заведующего кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский «Приволжский» федеральный университет» Стойкова Ивана Ивановича; доктора химических наук (02.00.03.Органическая химии и 02.00.10 Биоорганическая химия), доцента, профессора кафедры органической и экологической химии Школы естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет» Кулакова Ивана Вячеславовича; кандидата химических наук (02.00.08 – Химия элементарорганических соединений), заведующего лабораторией элементарорганических соединений и полимеров 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» Загидуллина Алмаза Анваровича; доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента, профессора кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологии» Латыповой Эльвиры Разифовны и кандидата химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента кафедры органической и биоорганической химии Тухватшина Вадима Салаватовича Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологии»; доктора химических наук (05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и 02.00.04 – Физическая химия), доцента, заведующего лабораторией «Химических технологий» Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный

университет» Сачкова Виктора Ивановича; доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента, старшего научного сотрудника лаборатории биологически активных соединений «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук», филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук» Глушкова Владимира Александровича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. В разделе «Актуальность работы» в дополнении к ссылкам 1,2 напрашивается добавление хотя бы 1-2 ссылок на более поздние обзорные работы. Аналогичное пожелание относится к строке 5 второго абзаца этого же раздела

2. Для новых устойчивых соединений желательно также иметь данные ИК-спектроскопии.

3. П. 2 раздела «Положения, вносимые на защиту» звучит странно. В чем новизна и научная значимость в получении труднодоступных смесей соединений?

4. Стр. 11 диссертации. Кроме ссылок [7,8] Можно было процитировать более свежие обзоры. Например, *Molecules* 2022, 27(9), 2615; <https://doi.org/10.3390/molecules27092615>

5. Пожелание к схеме 1.2 на стр. 14 диссертации. Для наглядности можно было привести структуры продуктов окисления.

6. Некоторые предложения в разделе «Обсуждение результатов» следовало составлять более кратко.

7. Строение соединения 17 (стр. 85 диссертации) в экспериментальной части не отражено, нарисовано с опечаткой. Соответственно, предположение о его образовании не является однозначно доказанным.

8. Для ссылки 87 не приведены выходные данные англоязычной версии статьи.

9. Чем обусловлен выбор температурного режима, используемого при проведении реакции (схема 2.) Установлено ли в работе, каким образом отклонение температуры (ее повышение или понижение) может повлиять на кинетику и механизм протекания реакции.

10. Как оценивается функциональная роль магния (Mg) в выбранных реакционных системах. Можно ли предположить, какие специфические свойства элемента обеспечивают его участие в процессе.

11. Объясните, почему реакция протекает исключительно в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Приведите возможные физико-химические причины такой селективности растворителя.

12. На спектре HSQC (рисунок 5) наблюдаются уширенные сигналы, что ставит под сомнение однозначную интерпретацию данных.

13. 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.

14. В качестве замечания по оформлению: на рисунке 4 (стр. 13) приведены структуры комплексов А-Д, но в тексте обсуждения термодинамических параметров (Таблица 1) не указано, почему именно комплекс Д (с ТГФ) признан основным, несмотря на то, что некоторые другие ассоциаты (например, А 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.

15. 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)?

16. Стр. 7 и 15. Автор отмечают, что 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **1a**, спиро[адамantan-2,2'-борираны] **18a,b** были выделены в виде твердого вещества белого цвета методом возгонки. Были ли попытки установления структуры получившихся твердых веществ с помощью метода РСА?

17. Стр. 18. Как при возгонке при пониженном давлении **17a,b** претерпел превращение в **18a,b** с оксоциклическими заместителями при атоме бора ?

18. Стр. 17: опечатка «метилен-ментан».

19. Почему в реакции β -пинена с экзо-норборнилдихлорбораном не наблюдаются борсодержащие производные?

20. Почему на схемах стоит общий знак окисления [O], а не конкретный окислитель?

21. В тексте автореферата присутствуют опечатки и незначительные ошибки как, например, на стр. 8 ... в среде ТГФ в течениИ...

22. Почему атом кислорода (схема 8) включается по связи В-С(норборнил) вне трехчленного цикла соединений **17a,b**, а не по связи В-С внутри этого же цикла?

Соискатель Салахутдинов Рустам Ринатович ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласился с замечаниями 1-4, 18, 21. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (замечания 5-17, 19-20, 22):

Ответ на вопрос 5: Реакцию окисления органоборанов до спиртов используют для дополнительного подтверждения образования В-С связи. Кроме того, подобные превращения делают более очевидной практическую ценность органоборанов как полупродуктов для дальнейших превращений. Моей же задачей при написании обзора была демонстрация использования катализаторов на основе переходных металлов первого ряда d-блока при формировании В-С связей с получением органоборанов. Поэтому считаю, что приводить продукты окисления в данном случае нет необходимости.

Ответ на вопрос 6: Считаю, что в кратких предложениях теряется логическая цепочка (мысль), поэтому при обсуждении результатов представлены развернутые предложения.

Ответ на вопрос 7: Соединение 17 указано без ошибки и для него имеются спектральные данные, которые нам следовало бы привести.

Ответ на вопрос 8: С замечанием не согласны, приведение англоязычной версии статьи в диссертации необязательно.

Ответ на вопрос 9: Выбор температурного режима обусловлен: устойчивостью целевого бораспирана в течение интервала проведения реакции, образованием побочных продуктов взаимодействия борлирующего реагента PhBCl_2 с растворителем и деструкцией продукта. Для модельной каталитической реакции метиленициклогексана с PhBCl_2 оптимальной температурой является комнатная (20–22 °C). Да, в работе установлено, что при повышении температуры реакции до 50 °C выход целевого продукта снижается, а в реакционной смеси появляются продукты взаимодействия PhBCl_2 с ТГФ, трифенилбороксин и продукты деструкции спироборакарбоцикла. При понижении температуры ниже комнатной выход продукта уменьшается, что связано со снижением концентрации каталитически активных частиц и замедлением стадий трансметаллирования, поэтому суммарный выход за фиксированное время уменьшается. Влияние отклонения температуры (повышение или понижение) на механизм протекания реакций отражено в одном из разделов диссертационной работы на примере реакций с участием метиленадамантана и $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$. Была установлена оптимальная температура получения целевого спиро[адамантан-2,2'-борирана] – комнатная. При нагревании более 30 °C получен совершенно другой продукт (димер). Повышение температуры в системах, содержащих комплексы переходных металлов, таких как Ti, обычно усиливает вклад радикальных или изомеризационных процессов, связанных с превращениями низковалентного титана.

Ответ на вопрос 10: Mg выполняет роль прежде всего восстановителя и акцептора галоген-ионов, обеспечивая генерирование каталитически активных низковалентных частиц титана из Cr_2TiCl_2 .

Ответ на вопрос 11: Реакция протекает исключительно в среде ТГФ, благодаря сочетанию координационных и донорных свойств ТГФ, его диэлектрических характеристик и способности стабилизировать промежуточные низковалентные комплексы титана: ТГФ является донорным эфирным растворителем и эффективно сольватирует как Cr_2Ti -частицы, так и соли магния (MgX_2), обеспечивая подвижность ионных компонентов. Это важно для генерации активной формы титана и для устойчивости каталитического цикла; ТГФ – не только среда для прохождения реакции, но и «стабилизатор» электронодефицитных бораспиранов и интермедиатов; в ТГФ хорошо растворяются не только жидкие, но твердые олефиновые субстраты, а также борные реагенты и их комплексы, что обеспечивает однородность среды.

Ответ на вопрос 12: Наличие уширения в спектре HSQC не делает интерпретацию сомнительной, но требует дополнительных экспериментов для подтверждения структуры, такие как HMBC или DOSY, что мы и сделали. Уширение сигналов в 2D-экспериментах HSQC для рассматриваемых борсодержащих систем является ожидаемым и связано с физическими причинами, характерными для соединений с квадрупольным ядром ^{11}B . Это

неоднократно отмечается в литературе по ЯМР-спектроскопии борорганических соединений (работы Wrackmeyer В.).

Ответ на вопрос 13: Выводы по стереохимии борсодержащих спиротерпеноидов основаны на идентификации уже известных спиртов с определенной стереохимией. Для 1-фторзамещенных борсодержащих комплексов **19–21**, полученных в растворе прямое определение стереохимии ограничено уширением сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H , поэтому стереохимия подтверждается через структуру спиртов. С замечанием по поводу данных по диастереомерной чистоте продуктов согласны.

Ответ на вопрос 14: Не соглашусь, что расчетные химические сдвиги атома бора для всех комплексов А–D имеют близкие ХС к экспериментальному значению. Только комплекс D имеет наиболее близкое значение ХС 3.7 м.д. Помимо близкого расчетного ХС атома бора ключевым аргументом в пользу структуры D является совокупность термодинамических параметров. Образование комплекса D имеет отрицательную ΔG при 298 К, то есть термодинамически предпочтительно, тогда как для А–С ΔG положительна. Кроме того, при комнатной температуре энтальпия ΔH образования ассоциатов А,В,С >0 , что говорит о невозможности самопроизвольного образования подобных мостиковых структур. Будучи сильной кислотой (по Льюису) BF_3 способен образовывать ассоциаты с полученным бораспираном, однако в реакционной среде BF_3 уже координационно насыщен донором – ТГФ ($\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$). ТГФ при этом присутствует в большом избытке как растворитель и является эффективным донором для электронодефицитного атома бора в бораспиране **13**. С учетом высокой концентрации ТГФ, а также рассчитанных термодинамических параметров образование комплекса с ТГФ не противоречит эксперименту. Ассоциат А (с BF_3) возможен как локальный минимум ППЭ, но его равновесная доля при стандартных условиях мала, что согласуется с положительным значением ΔG . Таким образом, в условиях избытка ТГФ термодинамически предпочтительной формой является комплекс D (с ТГФ), что согласуется с экспериментальным сигналом атома бора.

Ответ на вопрос 15: Думаю, что исключение контакта с воздухом и влагой и хранение при охлаждении помогли бы замедлить процесс деструкции. Хранение в виде комплексов с донорным растворителем, например, ТГФ, с одной стороны, снижает кислотность бора и экранирует реакционный центр, что может повысить устойчивость. Но, с другой стороны, комплексообразование с ТГФ может способствовать побочным трансформациям. Поэтому нужно подбирать менее реакционноспособный по сравнению с ТГФ комплексообразователь.

Ответ на вопрос 16: Попытки получить данные РСА для указанных соединений связаны с такими ограничениями как микрокристалличность и нестабильность. Для 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана **1a** по данным мониторинга ЯМР ^{11}B и ^{13}C в течение нескольких часов начинается раскрытие трехчленного фрагмента и образование окисленных форм. В таких условиях получение пригодного для РСА монокристаллического образца затруднено: после возгонки продукт представляет собой микрокристаллический порошок, а выращивание монокристаллов требует времени и контакта с растворителями. Кислородсодержащие спиро[адамантан-2,2'-борираны] **18a,b** более стабильны. Однако

после сублимации выпадают в виде мелкокристаллической массы с низкой растворимостью, что осложняет получение крупных монокристаллов.

Ответ на вопрос 17: Бораспираны с оксоциклическими заместителями **18a,b** образуются из бескислородных предшественников **17a,b** уже в растворе с участием атома кислорода ТГФ. Здесь ошибочно можно понять, что мы нацело превращали **17a,b** → **18a,b** только кислородом воздуха. Сублимация проводилась в условиях, допускающих контакт с кислородом воздуха, поскольку считаем, что кислород воздуха способствует мягкому «доокислению» бораспирана без введения жестких окислителей, т.е. мы «доводили» бескислородные бораспираны **17a,b** до более устойчивых кислородсодержащих форм **18a,b**.

Ответ на вопрос 19: Отметим, что в указанной реакции β-пинен + экзонорборнилдихлорборан ($R-BCl_2$) + Cp_2TiCl_2/Mg в ТГФ не наблюдаются ни целевые борсодержащие спиротерпеноиды, ни борсодержащие производные ТГФ. Здесь экзонорборнилдихлорборан выступает в качестве «хлорирующего», а не в качестве борлирующего реагента. В присутствии низковалентных титановых частиц мы наблюдаем продукт 2-(4-хлорбутокси)тетрагидрофуран **28**, образующийся в результате последовательности процессов раскрытия цикла ТГФ, его хлорирование и взаимодействие со второй молекулой ТГФ.

Ответ на вопрос 20: Мы использовали принятую в органической химии условную запись кислорода в квадратных скобках, поскольку в разных реакциях использованы разные режимы и способы окисления, что более подробно уже указывается в экспериментальной части. В некоторых реакциях важен сам факт превращения в окисленную форму.

Ответ на вопрос 22: Селективность включения кислорода по экзоциклической связи В–С, а не по связи В–С внутри трехчленного цикла, объясняется сочетанием стерических, электронных и кинетических факторов. Экзоциклическая связь В–С (норборнил) более доступна для окислителя и менее экранирована каркасом по сравнению с В–С связями трехчленного цикла. Кроме того, образование связи В–О–С по заместителю является термодинамически выгодным способом снизить кислотность бора (по Льюису) и стабилизировать молекулу, в то время как включение кислорода в В–С связи трехчленного кольца чаще приводит к раскрытию цикла и деструкциям.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, 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 также то, что автор диссертационной работы, Салахутдинов Рустам Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры «Физика» Федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ) **Кузнецов Валерий Владимирович**, является специалистом в области химии насыщенных и ненасыщенных гетероциклических и борорганических соединений, автор более 400 научных трудов и изобретений.

Суслов Евгений Владимирович, кандидат химических наук (1.4.3 «Органическая химия, 1.4.16 «Медицинская химия») заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией направленных трансформаций природных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), является высококвалифицированным специалистом области органического синтеза, медицинской химии и направленной химической трансформации природных соединений.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» (ФИЦ КазНЦ РАН) г. Казань на высоком уровне проводятся исследования в области органического синтеза: разработка новых методов синтеза гетероциклических соединений, функциональных материалов, биологически активных и лекарственных препаратов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

продемонстрирована возможность вовлечения олефинов с экзоциклической двойной связью (метиленциклоалканов) в Ti-катализируемую реакцию циклоборирования с помощью галогенидов бора с целью получения ранее труднодоступного класса бораспиروкарбоциклов;

разработан способ получения 1-фенил-1-бораспироалканов по реакции циклоборирования метиленциклоалканов реагентом PhBCl_2 в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$;

осуществлен синтез ранее неописанных 1-фторзамещенных бораспирокарбоциклов, которые в условиях реакции каталитического циклоборирования метиленциклоалканов реагентом $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ образуются в смеси с 1-метилциклоалк-1-енами, продуктами изомеризации двойной связи исходных метиленциклоалканов;

разработаны способы синтеза спиро[адамantan-2,2'-бориранов] по реакции циклоборирования метиленаадамантана с помощью трифторида бора и дихлорборанов RBCl_2 (R = циклооктил, экзо-норборнил);

показаны новые возможности применения ранее разработанной Ti-катализируемой реакции циклоборирования олефинов для синтеза труднодоступных борсодержащих спиротерпеноидов, исходя из монотерпенов и их метиленовых производных, галогенидов бора и катализатора Cr_2TiCl_2 ;

Теоретическая значимость исследования заключается в создании научных основ направленного синтеза труднодоступных 1-фтор(фенил,циклоалкокси)-замещенных спиросборакарбоциклов с применением каталитической реакции

циклоборирования метилиденциклоалканов галогенидами бора под действием каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Полученные в диссертационной работе новые результаты вносят вклад в развитие методологических аспектов химии борорганических соединений и расширение знаний в области направленного синтеза труднодоступных спироборакарбоциклов.

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

разработаны методы синтеза труднодоступных бораспирокарбоциклов, борсодержащих спиротерпеноидов, которые представляют интерес при получении биологически активных соединений и материалов;

разработаны условия для получения стабильных кислородсодержащих спиробориранов для дальнейших трансформаций и получения функциональных производных;

разработан способ получения стабильного 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенного бораспирана на основе 2-метиленборнана и *экзо*-норборнилдихлорборана;

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты экспериментальных работ подтверждены современными физико-химическими методами исследования структуры соединений с помощью одномерной (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B), гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC), диффузионной спектроскопии ЯМР (DOSY), масс-спектрометрии.

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

идея работы сформирована на основе критического анализа отечественной и зарубежной литературы по химии органоборанов, металл-катализируемым реакциям формирования связей В–С, известным примерам синтеза бораспирокарбоциклов;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением электронных баз данных (Российский индекс научного цитирования, Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит в систематизации и анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальных исследований, выделении и идентификации продуктов, интерпретации спектральных данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертации, а также в апробации результатов на научных конференциях.

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

1. С.150. 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.

2. Указана ссылка [125] на базис, а следует указать ссылку на метод.

3. На с. 69 представлены результаты предварительного квантовохимического моделирования реакции спиросочлененного с циклогексаном титанциклопропана (схема 2.3). Судя по всему, данный процесс исследовался самим соискателем, никаких сторонних ссылок нет. Приведена величина потенциального барьера (энергия активации Гиббса 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 энтропий составляющей в термодинамику исследуемого превращения (т.е. надо было посчитать еще энтропию и энтальпию); 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 энергии Гиббса, энтропии и энтальпии. Иначе о квантовохимическом моделировании (пусть и предварительном) механизма обсуждаемого процесса не стоило бы заводить разговор.

4. Феномен геометрической изомерии в монозамещенных циклоалкенах сам по себе достаточно интересен. На сс. 80-82 говорится о неописанных ранее *E*- и *Z*-изомерах 1-метилциклододецен-1-ена **12a** – одного из продуктов реакции метиленициклододекана с BF₃•ТГФ (схема 2.9). Судя по рис. 2.7., в рамках приближения V3LYP/сс-pVDZ были не только рассчитаны химические сдвиги ¹³C, но и оптимизирована структура каждого изомера. Однако результаты этого расчета (относительные значения энергии Гиббса, расчетное и экспериментальное соотношения изомеров) в работе отсутствуют.

5. В табл. 2.3 (с. 94) приведены термодинамические параметры реакций образования соединений **A-D**; при этом для первых трех веществ значения энтальпии (ΔH) и энергии Гиббса (ΔG) положительны, а энтропия (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 собой их образование весьма проблематично из-за выраженной эндотермичности соответствующих реакций.

6. На с. 108 присутствует фраза: «Исследование поверхности потенциальной энергии комплексов 1-фторспиро[адамantan-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, MP2/L1. Во-вторых, в диссертации отсутствуют данные о результатах расчета в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка MP2/L (данные таблицы 2.3 содержат лишь результат одного метода - PBE/3z). Тогда при чем здесь MP2/L1?

7. 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.

8. Проведение взаимодействия метиленадамантана с системой $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ} / \text{Cr}_2\text{TiCl}_2 / \text{Mg}$ 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?

9. В случае метиленциклододекана 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 титана 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?

10. 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.

11. 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?

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

13. В выводе указано, что наряду с целевыми бораспиранами образуются продукты изомеризации двойной связи исходных метилиденциклоалканов. Присутствие соединений бора в разработанных условиях обязательно для образования продукта с двойной связью или нет? Если убрать $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ не пойдет ли реакция с участием только катализатора? Соединения бора участвуют в реакции изомеризации?

14. Вы синтезируете новые соединения. Подскажите, пожалуйста, какой глубокий смысл вы вкладывали в выбор соединений, которые вступали в вашу реакцию, и какие свойства полученных вами бораспиранов вы хотели получить, достичь и где их хотели применить? Почему вы брали терпены, адамантан?

15. В какие, например, реакции можно вовлекать полученные бораспираны?

16. Не пробовали ли вы вовлекать полученные вами борорганические соединения различной структуры (в том числе со связью В-О) в качестве прекурсоров в реакцию Сузуки-Мияуры?

17. На слайде 22 в предложенной структуре в каком положении находится атом бора – в эндо- или экзо- положении?

18. На слайде 20 в представленных соединениях в каком положении атом бора? В ЯМР спектрах дублируются сигналы?

19. Эти соединения выделяете в конечном итоге в виде спиртов? Какую конфигурацию имеют спирты (эндо- или экзо)?

20. 17 слайд. В тексте диссертации указана одна версия программы GAUSSIAN, в подписи к слайду 6 указана другая версия, а в библиографической ссылке – третья версия. Каким путем вы считали? В соединении **A** как и в остальных комплексах – **B**, **C** связи В-Ф неэквивалентные? В одном случае нарисовано пунктиром, а в другом сплошной линией. Вы проводили расчеты и, следовательно, установлена геометрическая структура. Следовательно, вы должны представлять, что дают результаты расчёта. А как природа делает выбор, что одна связь будет ковалентной, а другая – донорно-акцепторной? Если два реакционных центра абсолютно одинаковые по химическим свойствам, то как атом бора различает атомы фтора?

21. Что это за мостиковые связи?

22. Снимали ли вы спектры фтора?

23. Почему вы использовали ТГФ как растворитель? Использовали ли вы другие растворители?

24. Как вы получали $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$? Пробовали ли вы использовать $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$?

Соискатель согласился с замечаниями 1,3,5,6,10. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 2, 4, 7-9, 11-24):

Ответ на вопрос 2: В работе мы привели величину барьера для обоснования экспериментального замысла, а детальное моделирование всего каталитического цикла не являлось задачей исследования. Поэтому согласны с замечанием – выражение «квантовохимическое моделирование» здесь не уместно и величину барьера можно было не приводить.

Ответ на вопрос 4: Поскольку обсуждаемые изомеры 1-метилциклододецен-1-ена **12a** не являлись целью работы, то мы не уделили им такого пристального внимания. Действительно, расчет относительных энергий и расчетное соотношение изомеров отсутствуют, но при этом экспериментальное соотношение в диссертации указано $Z/E=1.4:1$.

Ответ на вопрос 7: Выход 35% (слайд 8) не соответствует оптимальным условиям (недостаток Mg). Здесь в остатке исходный олефин. Выход 25% не соответствует оптимальным условиям (недостаток борлирующего реагента $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$.) В остатке 25% - это 1-фторзамещенный бораспиран **11a** + второй продукт 1-метилциклододец-1-ен **12a**. Выход 11% 2-(4-хлорбутокси)тетрагидрофурана **40** связан с его потерями во время перегонки из-за летучести продукта. Кроме того, в перегонной колбе остается твердая «смола», которую не анализировали.

Ответ на вопрос 8: Предположительно, механизм образования димера связан с возможностью присутствия в системе не только титанацена со степенью окисления +2, но и других низковалентных частиц титана (например, со степенью окисления +3). Они способны инициировать радикальное присоединение к кратным связям или изомеризацию олефинов. Наличие мостикового каркаса, который стабилизирует третичные радикалы или катионы в 2-положении адамантана, а также различные карбокатионные перестройки способствует изомеризации и радикальным процессам, интенсивность которых резко возрастает с температурой. Предположительная схема

образования димера **23** включает две стадии: изомеризацию метиленадамантана в присутствии кислоты Льюиса BF_3 с образованием более устойчивого 2-метиладамант-2-ен, т.е. происходит миграция H; C–C-сочетание двух адамантановых фрагментов по радикальному (или радикально-катионному) механизму.

Роль $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ как кислоты Льюиса заключается в протитировании изомеризации метиленадамантана в более замещенный алкен. Во-вторых, комплекс BF_3 с ТГФ может влиять на равновесие форм низковалентного титана, а также на скорость переноса атома водорода. Роль Cr_2TiCl_2 заключается в генерировании с помощью магния Ti(III) -частиц и запуске радикальной цепи. Для других метилиденциклоалканов (C_6 , C_8 , C_{12}) аналогичное превращение не наблюдается, поскольку ни промежуточные радикалы/катионы, ни димерные продукты не получают дополнительной стабилизации каркасом.

Ответ на вопрос 9: Соединение **20** представляет собой продукт присоединения фрагмента ТГФ к 1-метилциклододец-1-ену **12a**. Для колец с меньшим размером (C_6 , C_8) аналогичные продукты не фиксируются. Это связано с кольцевым напряжением и конформационной доступностью двойной связи, что влияет на время жизни радикальных интермедиатов, которые должны успеть перехватить ТГФ-фрагмент. Внутренний алкен C_{12} более конформационно подвижный, поэтому радикальное присоединение «ТГФ-радикал + алкен» имеет место быть. Возможно, что для C_6 и C_8 аналоги **20** могут образовываться, но в следовых количествах.

Ответ на вопрос 11: Да, действительно, для комплексов **30**, **34** и **36** в спектрах ^{11}B вместо дублета мы наблюдаем уширенный синглет. Причина уширения сигнала связана с природой атома бора. Ядро бора имеет спин $I = 3/2$ и является квадрупольным. В несимметричном окружении (а комплексы **30**, **34** и **36** именно таковы) квадрупольная релаксация приводит к заметному уширению сигнала ^{11}B . И поскольку линия спектра широкая, то мы приводим другую характеристичную величину – полуширину сигнала.

Ответ на вопрос 12: Сублимация в токе кислорода воздуха выбрана как мягкий способ перевести продукт **28a,b** в устойчивую форму **29a,b** без введения жестких окислителей. До термического воздействия в растворе наряду с соединением **28a,b** уже содержится окисленная форма – соединение **29a,b**, что связано с окислением за счет атома кислорода молекул ТГФ. И чтобы полностью перевести соединения **28a,b** в окисленную форму **29a,b** и увеличить выход конечного продукта мы не защищали продукты от кислорода воздуха.

Ответ на вопрос 13: Да, здесь образуются побочные продукты реакции, потому что идет конкурирующая реакция – изомеризация исходного олефина вместе с реакцией циклоборирования. Без участия комплекса трифторида бора реакция не идет. Известно, что система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ сама по себе (без галогенидов бора) является эффективным катализатором изомеризации терминальных алкенов и алкилиденциклоалканов. Однако в нашем случае, без соединений бора реакция изомеризации не проходила. Это связано, во-первых, с влиянием структуры используемых метилиденциклоалканов. Во-вторых, будучи сильной кислотой Льюиса, BF_3 дополнительно координируется по атомам фтора

или хлора в интермедиатах, активируя титановые центры и облегчая стадии бета-элиминирования водорода, что ускоряет миграцию двойной связи.

Ответ на вопрос 14: Многие из полученных спироборакарбоциклов являются нестабильными и идентифицированы в растворе в виде комплексов. Но некоторые из них получены в виде стабильных соединений. Устойчивые кислородсодержащие бораспираны, где есть связь бор-кислород, могут использоваться в качестве связующего звена в полимеризационных процессах, в медицинской и органической химии, как промежуточные соединения при получении какого-либо лекарственного препарата. При использовании адамантана и терпенов мы руководствовались биологически активными свойствами. Мы предположили, что, возможно, полученные нами соединения в будущем будут перспективными в медицинской органической химии.

Ответ на вопрос 15: Полученные бораспираны можно попытаться вовлечь в реакцию Сузуки.

Ответ на вопрос 16: Мы могли бы их использовать, но нам необходимо наработать необходимую базу – получить ряд производных бориновой кислоты на основе бораспиранов. Многие бораспиракарбоциклы неустойчивые и постепенно разлагаются, что затрудняет достижение этих целей.

Ответ на вопрос 17: В эндо-положении. Образование исключительно эндо-изомера обусловлено влиянием структуры производного терпена.

Ответ на вопрос 18: На слайде 20 производное β -пинена – в экзо-положении, а производное камфена – в эндо-положении. Мы опирались на спектральные данные уже известных спиртов с определенной стереохимией. Для 1-фторзамещенных борсодержащих спиротерпеноидов, идентифицированных в растворе ТГФ, сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C не дублируются – они уширены, в связи с чем прямое определение стереохимии ограничено.

Ответ на вопрос 19: Да, в виде спиртов. На основе камфена мы получили бораспиран, который был трансформирован исключительно в эндо-камфенол.

Ответ на вопрос 20: Согласен с замечанием по поводу версии программы GAUSSIAN. В мостиковых структурах **A**, **B**, **C** связи B-F неэквивалентные, что было показано при расчете длин связей в структурах. Связи различаются по длине. Длина связи B-F внутри цикла (ковалентная): 1.38-1.45 Å, длина координационной (мостиковой) связи B-F 1.55-1.68 Å, а длина связи B-F в молекуле BF_3 – 1.33-1.36 Å.

Ответ на вопрос 21: Природа мостиковых связей – донорно-акцепторное взаимодействие координационного типа. Связывание происходит за счет координации неподеленных электронных пар атома фтора на свободную орбиталь атома бора.

Ответ на вопрос 22: Для всех 1-фторзамещенных бораспиранов были сняты спектры ЯМР ^{19}F , значения химических сдвигов атома фтора приведены в диссертации.

Ответ на вопрос 23: Реакция циклоборирования метилиденциклоалканов не протекает в других растворителях.

Ответ на вопрос 24: Реактив $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ мы приобретали, перегоняли и свежеперегнанным вовлекали в реакцию. Его аналог эфират $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ мы тоже использовали, но в данном случае реакция циклоборирования не происходила. Возможно,

это связано со стадией переметаллирования титанацклопропанового интермедиата – эфира $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ не переметаллирует титанацклопропан.

Диссертационная работа Салахутдинова Рустама Ринатовича «Синтез бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 » полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции.

На заседании 03 июня 2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по разработке эффективных способов синтеза труднодоступных борсодержащих спироциклических соединений на основе Ti-катализируемого циклоборирования метилиденциклоалканов галогенидами бора и дигалогенборанами, имеющей важное научное и практическое значение в области органической химии, присудить Салахутдинову Рустаму Ринатовичу учёную степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **16** человек, из них **7** докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.3. Органическая химия), участвовавших в заседании, из **21** человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0** человек, проголосовали: за – **16**, против – **нет**, воздержавшихся – **нет**, недействительных бюллетеней – **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, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

03 июня 2026 г.