

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Дян Ок Тона

«Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов для синтеза функционально замещённых полициклических аренов» ,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Несмотря на то, что история химии фторорганических соединений насчитывает более полутора веков, интенсивные исследования в этой области до сих пор остаются одним из ведущих направлений современного органического синтеза. И хотя соединения, молекулы которых содержат связь углерод – фтор, очень редко встречаются в природе (к настоящему времени выделено лишь несколько десятков таких веществ), фторсодержащие производные играют исключительно важную роль в создании новых лекарств и материалов с уникальными свойствами. Следовательно, разработка эффективных и экологически безопасных методов получения фторорганических соединений определённой структуры – актуальная задача, стоящая перед химиками-синтетиками. Среди таких соединений особый интерес представляют фторированные полициклические ароматические углеводороды как перспективные полупроводниковые материалы.

Одним из популярных и эффективных методов сборки шестичленных колец является реакция [4 + 2]-циклоприсоединения. Будучи атом-экономной, реакция Дильса-Альдера позволяет добиться максимально быстрого получения сложных структур. Успех сборки молекулы, содержащей необходимые структурные фрагменты, во многом определяется грамотным выбором ключевых исходных. Удивительно, но до начала работы Дян Ок Тона в этой области разнообразие вводимых в реакцию [4 + 2]-циклоприсоединения фторированных диенофилов, содержащих дополнительную функциональную группу, было довольно скудным. Таким образом, представленное диссертантом исследование является **новым и актуальным** для современного органического синтеза и **имеющим практическую направленность**.

Рецензируемая работа построена традиционно и включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы и приложение, содержащее копии спектров принципиальных соединений. По моему мнению, включение в диссертацию такого

приложения очень полезно, а её оформление в этом случае напоминает рукопись, подготовленную к печати в химическом журнале, имеющем высокий импакт-фактор.

В обзоре литературы проведён анализ использования реакции Дильса-Альдера в синтезе полициклических ароматических соединений, содержащих от трёх до шести (и более) конденсированных колец. Обзор хорошо структурирован и достаточно легко вводит читателя в курс рассматриваемой в диссертации проблемы. Этот анализ позволил соискателю учёной степени сформулировать цель собственного исследования: введение 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакцию Дильса-Альдера в качестве диенофилов и разработка методов синтеза фторированных ПАС на их основе.

Для достижения этой цели автор поставил перед собой следующие основные задачи:

1. Подбор оптимальных условий реакции 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов с различными диенофилами.

2. Разработка методов ароматизации циклоаддуктов в полиароматические производные, разработка и оптимизация методов синтеза замещённых тетрафенов по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов и оценка перспективности их использования в качестве органических полупроводников.

Следует сразу отметить, что поставленные задачи успешно решены.

На мой взгляд, в основе успеха всей работы автора лежит предложенный и продуманный им метод синтеза функционально замещённых полициклических аренов, основанный на реакции Дильса-Альдера и последующей ароматизации полученных продуктов циклоприсоединения. Впервые в реакции циклоприсоединения в качестве диенофилов были использованы 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны. Тщательное исследование их взаимодействия с различными диенами, изучение влияния условий эксперимента (температуры, микроволнового содействия, природы растворителя) на результат реакции позволило разработать методику получения циклоаддуктов с хорошим выходом и достаточно стереоселективно. Не могу не отдать должное скрупулёзности соискателя при анализе им стереохимического результата реакции. Эта задача была успешно решена при применении современных методик двумерной спектроскопии ЯМР (прежде всего, NOESY). Предложены два эффективных метода ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения в ароматические соединения, обеспечивающих полную конверсию исходного аддукта.

Оценивая представленную диссертацию как квалификационную работу, отмечу большой объём исследований, выполненных Дян Ок Тоном.

К сожалению, обсуждение и изложение полученных результатов не всегда соответствует высокому уровню исследования. Среди основных недостатков выделяю следующие:

- **методические:** не понятно, почему для оценки эффективности реакции в том или ином растворителе автор рассчитывает *конверсию* исходного диенофила. На мой взгляд, логичнее для этого было бы рассматривать выходы циклоаддуктов, поскольку, как признаёт сам автор, иногда были получены «реакционные смеси сложного состава» (с. 59-60). Следовательно, не всё количество диенофила может пойти на образование целевых аддуктов. К сожалению, не указано, как проводился расчёт по спектрам ^{19}F ЯМР, какой стандарт (если таковой был) использовался при этом.

- Не всегда верно в названии соединения расставлены локанты. Например (с. 61, 67), диен **244** назван 2,3-диметилбута-1,3-диеном, хотя русскоязычная версия номенклатуры предполагает вынос локантов суффикса в конец названия.

- Иногда данные таблиц не соответствуют тексту. Например, автор утверждает, что «нагревание смеси **237a** и **239** в отсутствие растворителя при 150°C в микроволновом реакторе привело к увеличению конверсии в сравнении с экспериментом в толуоле» (с. 57). Однако в таблице 1 (с. 55) существенной разницы не наблюдается.

В таблице 1 (с. 55) указано, что в воде при 25°C конверсия кетона достигает 56%, тогда как в таблице 2 (с. 58) эта величина в тех же условиях составляет уже 75%.

- **редакционные:** в экспериментальной части можно только догадаться, какие данные относятся к масс-спектрам высокого разрешения: аббревиатура «HRMS» или кириллицей «ВРМС» почему-то опущена.

- При описании соединения **экзо-240a** (с. 77) сигнал карбонильного углерода C^{10} (112,1 м.д.), по-видимому, перепутан с сигналом углерода группы CF_2 (197,4 м.д.). Жаль, что эта же ошибка прокралась в статью, опубликованную в *Journal of Fluorine Chemistry*.

Отмеченные недостатки ни в коей мере не затрагивают существа проведённых исследований и не могут отразиться на высокой оценке диссертации. Диссертационная работа является завершённым квалификационным исследованием, полностью отвечающим критериям актуальности, научной новизны и практической значимости. Полученные соискателем экспериментальные данные достоверны и уже прошли серьёзную экспертизу при рассмотрении рукописей, отправленных в редакции ведущих международных химических журналов. Основные результаты работы достаточно полно отражены в трёх статьях, опубликованных в международных периодических изданиях, реферируемых Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ: *Journal of Fluorine Chemistry* (IF = 1.88), *European Journal of Organic Chemistry* (IF = 2.88). Отдельные части

работы обсуждались на международных и российских научных форумах, в том числе молодёжных.

Таким образом, работа Дян Ок Тона «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА – АЛЬДЕРА 1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(1*H*)-ОНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРЕНОВ» полностью соответствует современным требованиям ВАК РФ, а именно: она актуальна, имеет высокую научную и практическую значимость, а полученные соискателем учёной степени результаты вносят вклад в развитие синтетической органической химии. Поэтому считаю, что диссертационная работа Дян Ок Тона соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении учёных степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., и её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,

доктор химических наук



А. Ю. Рулёв

Контактные данные:

Рулёв Александр Юрьевич

ФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН)

Ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Российская Федерация

Тел.: +7.3952.511.429

e-mail: rulev@irioch.irk.ru

30 августа 2018 года

