

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Дян Ок Тона

«Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов для синтеза функционально замещенных полициклических аренов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Полициклические ароматические соединения (ПАС) представляют интерес для органической электроники ввиду своих полупроводниковых свойств. Несмотря на высокие показатели эффективности, ПАС обладают рядом недостатков, которые препятствуют широкому внедрению разработок в промышленность. В частности, низкая устойчивость ПАС по отношению к окислению и фотохимической димеризации приводит к быстрой деградации электронных устройств на их основе, а низкая растворимость полиароматических соединений в большинстве растворителей усложняет процессы создания устройств. В то же время известно, что введение фторированных заместителей повышает устойчивость молекул к окислению кислородом воздуха.

Использование реакции [4+2]-циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера), открывает возможности введения фторированных функций на ранних стадиях синтеза ПАС.

Циклоприсоединение фторзамещенных соединений описано в научной литературе, однако недостаток разнообразия таких строительных блоков ограничивает синтетический потенциал реакции Дильса-Альдера в синтезе фторированных ПАС. Автор предлагает ввести в реакцию Дильса-Альдера нового структурного типа диенофилов – 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов, содержащих в своем составе двойную связь углерод-углерод и фрагмент $\text{CF}_2\text{-C=O}$, способный к восстановительной ароматизации.

Разработка методов синтеза фторированных ПАС путём введения 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов в реакцию Дильса-Альдера в качестве диенофилов с последующей ароматизацией является актуальной задачей, решение которой предложено в диссертационной работе Дян Ок Тона.

Подход автора заключается в систематическом изучении активности 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов в реакции [4+2]-циклоприсоединения с набором диенов различных классов.

Объем и структура диссертации. Общий объём диссертации составляет 122 страниц. Она имеет традиционную структуру и содержит все необходимые разделы. Во введении хорошо подчеркнута актуальность исследования и четко сформулированы цель и задачи работы. В литературном обзоре представлены данные об известных примерах использования реакции Дильса-Альдера в синтезе полициклических ароматических соединений. Во второй главе рассмотрены подходы автора, применённые для изучения реакционной способности 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов в реакции Дильса-Альдера с модельными диенами, получены

фторпроизводные фенантрена разной степени ароматизации, в третьей главе рассмотрены подходы к синтезу фторированных производных бензантрацена. Четвертая глава посвящена квантово-химическим расчётам. Пятая глава отражает экспериментальные подробности. Завершают работу выводы, список цитируемой литературы (118 наименований), список сокращений, двумерные спектры ЯМР полученных соединений и список структур.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях и тезисы 17 докладов на конференциях различного уровня.

В хорошо структурированном и детально изложенном литературном обзоре Дян Ок Тона достаточно полно и подробно представлены опубликованные данные о применении реакции Дильса-Альдера в синтезе полициклических ароматических соединений.

Анализ существующих данных, изложенный в первой Главе, позволяет сделать вывод о том, что применение реакции Дильса-Альдера в синтезе фторированных полиароматических соединений ограничено отсутствием широкого набора доступных исходных фторированных диенфилов. Поэтому введение в реакцию Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов, представителей бензаннелированных циклогекса-2,4-диенонов, представляется актуальной задачей. Хочется отметить, что литературный обзор содержит значительное количество кратких критических замечаний автора и заканчивается выводом.

Вторая глава диссертационной работы содержит описание и анализ результатов, полученных автором, и состоит из 5 разделов.

В них описан синтез 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов прямым фторированием соответствующих нафтолов. Исследована реакция Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов с цикlopентадиеном в различных условиях. Путём варьирования соотношения реагентов, температуры реакций, типа нагрева, времени синтеза, выбранного растворителя удалось проследить закономерности протекающих процессов. Систематический подход позволил подобрать оптимальные условия трансформаций. Максимальная конверсия диенофила **237a** составила 89%, а выход *эндо*-**240a** - 45%. Отдельно автор уделит внимание установлению структур диастереомерных аддуктов. Описан процесс ароматизации полученных аддуктов циклоприсоединения в фенантрены. Завершается Глава кратким выводом.

Третья Глава посвящена синтезу фторированных производных бензантрацена и состоит из 3 разделов.

Описаны синтез и оптимизация условий синтеза 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов, дальнейшая их ароматизация (двумя методами) в 5-фтортетрафен-6-олы и последующая модификация последних (ацилирование с целью повышения устойчивости продуктов).

Четвёртая глава содержит результаты квантово-химических расчётов энергетических параметров.

Завершают работу выводы и список цитированной литературы. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнений.

Диссертация написана весьма тщательно, хорошим литературным и химическим языком.

Важной спецификой исследования является то, с какой тщательностью и систематичностью автор подошёл к исследованию. Так, для оптимизации условий взаимодействия 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с диенами автором были испробованы полтора десятка различных условий, а для исследования зависимости конверсии исходного кетона и диастереоселективности реакции от используемого сольвента автор перебрал более 20 растворителей различных классов.

При отсутствии принципиальных возражений к диссертационной работе Дян Ок Тона имеются замечания:

Автор ограничился введением в реакцию Дильса-Альдера симметричными диенами. На мой взгляд, наличие в ряду диенов несимметричного строения украсило бы работу и сделало её более полной.

Недостаточно чётко обосновано утверждение в выводе 4 о том, что «О-ацилирование 5-фтортетрафен-6-олов приводит к повышению устойчивости образующихся продуктов к окислению кислородом». Есть лишь поверхностное утверждение, что «Соединения **254a,б** являются устойчивыми кристаллическими веществами» (страница 68).

Недостаточно чётко описана практическая значимость полученных соединений. Говорится о перспективности данного подхода в дизайне новых органических полупроводниковых материалов (в качестве примера приводится рубрен), однако в работе нет информации о подвижность носителей заряда для полученных соединений.

На странице 23 в структуре соединения **72** атом серы должен располагаться в другом положении (то же самое на стр. 110).

В схеме 59 на странице 64 для соединений **249a-д** и **250a-д** отсутствует информация о том, какие заместители подразумеваются под буквами X и Y. Читателю надо либо возвращаться к схеме 55 на странице 54, либо искать эту информацию на странице 122, что неудобно.

Схема 62 на странице 68 изображена некорректно. Из схемы не понятно, как образовался продукт **254б**.

Для кристаллических соединений **240г** и **254б** в экспериментальной части отсутствует информация от температуры плавления.

Возможно ли из синтезированных соединений получить монокристаллы и плёнки?

Указанные замечания носят не принципиальный характер и не снижают общей высокой научной оценки диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах – ИОХ им Н.Д. Зелинского РАН,

ИОС УрО РАН, МГУ (г. Москва), С-ПбГУ (г. Санкт-Петербург), ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН, ИрИХ СО РАН и других организациях и учреждениях.

В заключение можно сказать, что работа Дян Ок Тона – это высококвалифицированное исследование, которое вносит весомый вклад в химию полиароматических соединений.

Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

В целом по своей актуальности, объему, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа является научно-квалификационной и, безусловно, соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" Постановления Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а соискатель Дян Ок Тон, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Официальный оппонент:

Научный сотрудник группы Спин-меченых
и ацетиленовых соединений
кандидат химических наук



Степанов Александр Александрович

ФГБУН Институт химической кинетики и
горения им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук.

Адрес: Новосибирск 630090,
ул. Институтская, 3, ИХКГ СО РАН.
Тел 8(383) 333 24 52,
C14H8O2@mail.ru

Подпись Степанова А.А. удостоверяю
Ученый Секретарь ИХКГ СО РАН,
д.ф.-м.н. Какуткина Н.А.

30.09.2018 г.

