

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Уральского федерального университета,
Кружаев В.В.

“20” августа 2018 г.

Отзыв ведущей организации

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

Актуальность темы и цель диссертационной работы

Фторзамещенные полициклические ароматические соединения (ПАС) являются перспективным классом соединений для органической полупроводниковой электроники благодаря уникальным свойствам атома фтора, таким как высокая электроотрицательность, относительно малый размер, а также способность к участию в нековалентных взаимодействиях с другими атомами. Одним из стратегических подходов к синтезу фторзамещенных ПАС является их сборка из фторированных фрагментов. Объектом исследований диссертационной работы Дян Ок Тона являются представители нового типа диенофилов для реакции Дильса-Альдера – 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны.

Реакция Дильса-Альдера является мощным синтетическим методом создания шестичленных циклических систем в одну стадию и представляет несомненный интерес в синтезе ПАС. Однако недостаток разнообразия фторированных «строительных блоков» ограничивает синтетический потенциал этой реакции в синтезе фторированных ПАС, в связи с чем поиск и изучение доступных фторированных диенофилов для реакции Дильса-Альдера является крайне актуальной задачей.

Оценка содержания диссертации

Рецензируемая работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения полученных результатов (главы 2-4), экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений сокращений, списка литературы и приложений.

Работа изложена на 122 страницах, содержит 62 схемы, 7 рисунков и 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 118 наименований (три из них – работы соискателя по теме диссертации).

Во введении автор описывает современное состояние проблемы, формулирует цель и ставит задачи диссертационной работы.

Глава 1 – литературный обзор – посвящена использованию различных типов диенофилов в реакции Дильса-Альдера для синтеза полициклических ароматических соединений с числом конденсированных колец равным трем и более. Список рассматриваемых типов диенофилов включает в себя арины (раздел 1.1), хиноны (раздел 1.2), двойную связь углерод-углерод (1.3), а также тройную связь углерод-углерод (раздел 1.4). В рамках главы обсуждается синтез фторированных и нефторированных ПАС линейного и углового строения, в том числе гетероциклических и разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец.

В главах 2-4 (обсуждение результатов) приведены результаты собственных исследований автора: синтез замещенных 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов и изучение их реакционной способности в реакции [4+2]-циклоприсоединения с модельными диенами различных классов (циклические, ациклические, ароматические, гетероциклические); синтез функционально замещенных полиароматических производных тетрафена по реакции Дильса-Альдера фторированных нафталинонов. Структуры и состав изученных в работе продуктов установлены с использованием данных ЯМР спектроскопии (в том числе результатов 2D экспериментов) на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа. В рамках этих же глав проведена интерпретация наблюдаемых экспериментальных данных с привлечением вычислительных методов квантовой химии в рамках теории функционала электронной плотности (DFT), а также оценка перспективности полученных фторзамещенных тетрафенов в качестве органических полупроводников на основании величин энергетического зазора ВЗМО-НСМО.

В экспериментальной части описаны общие методики синтеза и выделения целевых продуктов, квантово-химических расчетов, представлены данные по идентификации полученных в предыдущих главах диссертации соединений.

Выводы о проделанной работе соответствуют излагаемому материалу и свидетельствуют о решении задач и достижении цели диссертационного исследования.

Научная новизна представленной работы заключается в том, что автором впервые была исследована реакция Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов – бензаннелированных циклогекса-2,4-диенонов, несущих в своем составе двойную связь в

Z-конфигурации, сопряженную с ароматической π -системой. Исследовано влияние среды на конверсию диенофила и диастереоселективность циклоприсоединения на примере 22 растворителей. Получены линейные корреляции логарифма соотношения *эндо*-/*экзо*-аддуктов с эмпирическими параметрами полярности растворителя Ω и E_T^N .

Показана возможность получения производных фенантрена путем ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов к цикlopентадиену, 1,3-циклогексадиену и 2,3-диметил-1,3-бутадиену.

С помощью квантово-химических расчетов методом DFT показано, что обратимость циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она к цикlopентадиену связана с относительно низкой величиной свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ и относительно высокой свободной энергией реакции $\Delta_r G$ по сравнению с 1,3-циклогексадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. В рамках модели искажение-взаимодействие установлено, что основной вклад в энергетический барьер вносит изменение геометрии диена в ходе реакции. Выявлено, что энергия искажения геометрии 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она слабо меняется в реакции с простыми алкадиенами и существенно возрастает в случае фурана и антрацена.

Впервые был осуществлен синтез набора 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-онов по реакции Дильса-Альдера замещенных 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов. Предложены два эффективных метода восстановительной ароматизации тетрафенонов с последующей функционализацией с использованием стратегии one-pot, atom and step economy (PASE), приводящие к образованию 5-фтортетрафен-6-ил ацетатов. Полученные величины энергетических зазоров ВЗМО-НСМО фторированных тетрафенов указывают на перспективность рассматриваемого подхода в дизайне новых органических полупроводниковых материалов.

Перечисленные результаты составляют и **практическую значимость** работы, так как разработаны подходы к синтезу новых соединений – потенциальных полупроводниковых материалов для органической электроники.

Применение полученных результатов

Полученные в работе Дяна О.Т. результаты могут найти применение в лабораториях научных, научно-исследовательских учреждений и вузов, занимающихся органической полупроводниковой электроникой и реакциями [4+2]-циклоприсоединения фторированных соединений. Предложенные методики могут быть использованы в таких организациях как ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИХКиГ им. В.В. Воеводского СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, Казанский федеральный университет и других учреждениях.

Основные результаты диссертации изложены в трех статьях в рецензируемых и рекомендованных ВАК РФ научных журналах – European Journal of Organic Chemistry, Journal of Fluorine Chemistry, апробированы на многочисленных научных конференциях.

В целом, Дян Ок Тоном проделана большая синтетическая работа, которая производит очень хорошее впечатление. Это интересная и добротная химия, отличающаяся высокой научной новизной и имеющая не только теоретическое, но и практическое значение, так как существенно расширяет ассортимент новых фторсодержащих ароматических субстратов. Автор хорошо владеет современными методами установления структуры сложных полициклических соединений, тщательно описывает спектральные данные и правильно трактует полученные результаты. Автореферат и диссертация оформлены наилучшим образом и написаны очень грамотно и профессионально, а сама работа представляет несомненный интерес для химиков-синтетиков, работающих в области фторзамещенных ароматических соединений. Особой похвалы заслуживает литературный обзор, который обязательно следует опубликовать в одном из химических журналов.

По существу диссертации и по ее выводам замечаний нет, но возникли следующие вопросы:

1) В своей работе автор не использовал диен Данишевского, видимо, по причине его отсутствия, но если бы он был, как бы он повел себя в реакции с 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онами?

2) Отрицательный результат с фураном и антраценом автор объясняет квантово-химическими расчетами энергии искажения и взаимодействия. Можно ли простым языком, не прибегая к расчетам, объяснить такое весьма неожиданное поведение фурана?

3) Насколько активна еноновая система в 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онах в реакциях нуклеофильного присоединения? Какое направление дальнейшего исследования этого соединения представляется наиболее перспективным?

В заключение отметим, что по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов и рекомендаций, объему выполненных исследований, уровню апробации и публикаций основных положений в открытой печати диссертация «Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов для синтеза функционально замещенных полициклических аренов» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу и соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства

РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор работы, Дян Ок Тон, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ИЕНиМ УрФУ, протокол № 8 от 13 августа 2018 г.

Зав. кафедрой органической химии
и высокомолекулярных соединений
Института естественных наук и математики
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
доктор химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия»

14 августа 2018 г.



Сосновских Вячеслав Яковлевич

Почтовый адрес: Россия, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
тел. 8-952-729-7608; e-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru

Подпись Сосновских В.Я. заверяю:

