

Отзыв официального оппонента
д.х.н. Бургарт Янины Валерьевны
на диссертационную работу Комарова Владислава Владимировича «Синтез
полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в
среде пятифтористой сурьмы», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки)

Актуальность темы и цель диссертационной работы. Данная работа посвящена развитию химии фторароматических соединений ряда флуорена. Как известно, фторорганические соединения вносят значительный вклад в фармакологию, агрохимию и материаловедение. Их огромный практический потенциал обусловлен уникальными свойствами атома фтора, благодаря которым содержащие их органические молекулы более термически и химически стабильны, обладают большей электрофильностью и большей кислотностью, а также способностью к стабилизации необычных структур. Повышенная липофильность и метаболическая стабильность фторированных молекул, а также их склонность образовывать прочные межмолекулярные связи фтор-водород по типу нуклеотид-ДНК успешно используются в медицинской химии для направленного синтеза лекарств.

Диссертантом в качестве объектов исследований выбраны флуорены, представители которых служат прекурсорами для получения красителей и лекарственных средств. Некоторые производные флуорена обладают различной биологической активностью, например, противораковой. Соединения класса флуорена применяются в производстве полимеров в качестве стабилизаторов и мономеров, используются как электропроводящие и электролюминесцентные материалы, в том числе в органических светодиодах (OLED). Еще одним перспективным направлением является разработка катализаторов, имеющих флуореновый остов.

Неоспоримый факт, что присутствие электроотрицательных атомов фтора в полифторароматических соединениях приводит к изменению их физико-химических свойств и создает новые возможности для их модификаций, в числе которых способность реагировать с кислотами Льюиса, приводящая к изменению углеродного скелета. В связи с этим актуальность диссертационной работы Комарова В.В. не вызывает сомнений, так как она нацелена на получение полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в различных положениях одной или обеих фенильных групп, и изучение

возможности и закономерностей циклизации этих дифенилалканов во флуорены под действием пятифтористой сурьмы.

Для достижения поставленной цели Комаровым В.В. определены три задачи:

1. Изучение реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы для получения полифтор-1,1-дифенилалканов.
2. Исследование циклизации полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы.
3. Оценка возможности препаративного получения полифтор-9-алкилфлуоренов в реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами без выделения промежуточных полифтор-1,1-дифенилалканов.

Оценка содержания диссертации. Диссертационная работа Комарова В.В. состоит из введения, анализа литературных данных (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), состоящего из восьми разделов, экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 143 страницах, содержит 101 схему химических превращений, 2 таблицы и 24 рисунка.

Во введении диссертантом с привлечением литературных источников обосновывается выбор тематики и объектов исследования. В обзоре литературных данных (глава 1) анализируется 144 оригинальных научных публикаций отечественных и зарубежных ученых, показана степень разработанности направления своего исследования. Для этого рассмотрены способы получения фторированных флуоренов и их производных. Автором большое внимание уделено рассмотрению методов получения нефторированных и малофторированных флуоренов, в результате чего проанализированы реакции сочетания, катализируемые солями переходных металлов, реакции внутримолекулярного ацилирования и алкилирования, реакции электроциклизации, а также описано образование флуоренов в реакциях другого типа. Кроме того, обобщены сведения о способах введения атомов фтора или фторсодержащих групп в ароматическую часть флуоренов, а также атомов фтора, полифторалкильных и полифторфенильных групп в 9-ое положение. Обсуждены подходы к синтезу полифторированных флуоренов из бифенильных и дифенилалкильных субстратов. В результате анализа литературных данных автором сделан вывод о доступности флуоренов, содержащих от одного до нескольких атомов фтора и вместе с тем об ограниченности продуктивных подходов к синтезу полифторированных флуоренов, что обусловлено небольшим набором субстратов, большой вероятностью протекания побочных процессов, использованием в большинстве случаев жёстких условий реакций, тем самым обосновывается необходимость разработки действенных методов

синтеза полифторированных флуоренов. В качестве таких подходов автор выбирает синтез полифторфлуоренов из дифенилалкилов под действием пятифтористой сурьмы.

Собственные экспериментальные и теоретические исследования диссертантом представлены в главе 2, которая посвящена получению полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизациям в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы. В свою работу Комаров В.В. включил изучение превращений перфторэтилбензола, перфторпропилбензола, 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензола, 1,2,4,5-тетрафтор-3-(гептафторпропил)бензола, перфторциклоалкилбензолов, а также полифтортолуолов с изомерными тетрафторбензолами. При этом реакциям каждого из перечисленных выше перфторалкилбензолов посвящен отдельный раздел. Часть работы посвящена изучению возможности генерирования полифторированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов как ключевых интермедиатов и их последующей циклизации в производные флуорена. Автор скрупулёзно изучил строение новых синтезированных соединений с привлечением широкой инструментальной базы, в связи с чем стоит отметить трудоемкость работы, которую он выполнил.

Третья глава диссертационной работы содержит методики синтезов и характеристики полученных фторорганических соединений. Экспериментальные результаты работы Комарова В.В. не вызывают сомнений, поскольку они грамотно интерпретированы. Их **достоверность** обеспечена использованием современных методов физико-химических исследований, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , в том числе с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов (COSY, HMBC, NOESY), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа, данных рентгеноструктурного анализа. Составы реакционных смесей изучались с помощью ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^{19}F . Совокупное применение таких методов для доказательства строения новых соединений обеспечивает не только достоверность, но и высокий экспериментальный уровень проведенного исследования.

Научная новизна. Автором в результате широкого варьирования перфторалкилполифторбензолов в реакциях с изомерными тетрафторбензолами под действием пятифтористой сурьмы получены большие ряды полифтордифенилалканов, полифтордифенилалканолов, полифторфлуоренов или флуоренолов, а также их частично гидрированных производных. Тип целевого конечного продукта можно контролировать с помощью реакционных условий, ужесточение которых в большинстве случаев способствует формированию циклических полифторфлуоренов. Показано, что полифтор-1,1-дифенилалканы являются промежуточными продуктами в их синтезе, которые в ходе реакции подвергаются внутримолекулярной циклизации, протекающей разными путями:

полифтор-1,1-дифенилалканы с *орто*-атомом водорода циклизуются за счет внутримолекулярного замещения этого атома, а дифенилалканы с *пара*-атомом водорода - через промежуточное образование дигидрофлуоренов, способных претерпевать дальнейшие процессы дефторирования и фторирования, что приводит к формированию производных тетрагидрофлуорена. Диссертантом показано, что однореакторный вариант превращений перфторалкилполифторбензолов с тетрафторбензолами может использоваться в качестве препаративного метода синтеза полифторфлуоренов.

Найдено, что присутствие в полифтор-1,1-дифенилалканах *орто*- или *пара*-атомов водорода в одном или обоих фенильных фрагментах способствует более легкой циклизации во флуорены в отличие от перфторированных аналогов, тогда как наличие *мета*-атома водорода существенно снижает их реакционный потенциал в реакции циклизации. При этом полифтор-1,1-дифенилпропаны, включая циклические производные, проявляют большую склонность к циклизации по сравнению с полифтор-1,1-дифенилэтанами и тем более полифтортолуолами.

Интересной авторской находкой является синтез полифторированного 9,9'-диметил-2,3'-бифлуорена, который является первым примером образования бис-флуорена в SbF_5 -катализируемых реакциях. Отдельного внимания заслуживает и синтез полифторированных тетраядерных систем в превращениях перфтортетралина и перфтор-1-этилтетралина с 1,2,3,4-тетрафторбензолом.

Следует также отметить, что практически все маршруты формирования синтезированных продуктов автор объясняет, рассматривая механизм реакций. Несомненным достоинством работы является изучение механизма проведенных синтезов, для чего диссертантом из полифторированных 1,1-дифенилалкилов и флуоренов под действием $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ получены катионные интермедиаты, из которых далее был получен тот же спектр продуктов, что из исходных реагентов.

Практическая значимость данного исследования заключается в разработке эффективных методик синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов, а также ряда полифторфлуоренов (перфтор-9-метилфлуорена, перфтор-9-этилфлуорена, 1,2,4,5,7,8,9-гептафтор-9-трифторметилфлуорена, 1,2,4,5,7,8-гексафтор-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-пентафторэтилфлуорена и перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантена), которые представляют интерес как новые фторорганические реагенты для последующих модификаций в биоактивные соединения и материалы для электроники.

Заключение по диссертации в полной мере отражает новизну и научную значимость полученных результатов.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждает опубликование по его результатам пяти статей в рецензируемых международных журналах J. Fluorine Chem., ChemistrySelect, Molbank, рекомендуемых ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. К достоинствам исследования можно отнести хорошую апробацию полученных результатов на конференциях различного уровня.

Диссертация и автореферат грамотно написаны и аккуратно оформлены. При этом автореферат изложен логично и отражает основное содержание исследования.

Вопросы для дискуссии и замечания:

В работе отсутствуют ошибки, которые могли бы сказаться на обоснованности выводов и заключений, сделанных диссертантом. В то же время некоторые замечания, касающиеся оформления работы, необходимо отметить:

1. Отсутствие обособления невыделенных соединений в индивидуальном виде в квадратных скобках на схемах реакций, как это общепринято.
2. Отсутствие на схемах выходов продуктов, полученных через превращения катионных интермедиатов.
3. Нецелочисленные значения выходов не принято приводить в исследовательских работах.
4. В тех случаях, когда использовался избыток тетрафторбензола, хорошо было бы это отразить на схемах реакции.
5. Отсутствие в автореферате объяснений влияния *орто*-, *пара*- и *мета*-атомов водорода в полифтордифенилалканах на процессы их циклизации. В диссертации такое объяснение приводится, и это обогащает теоретические результаты и выводы, полученные в данной работе.
6. Отсутствие в обзоре литературных данных раздела, характеризующего практически перспективные свойства полифторированных дифенилалканов и флуоренов.
7. Для ранее описанных соединений **116**, **118** также необходимо включение в экспериментальной части методики их синтеза и характеристик в сравнении с литературными данными.

Помимо этого, при прочтении диссертации возникли следующие вопросы:

1. Чем обусловлен выбор пятифтористой сурьмы в качестве реагента для реакций. Почему не опробовано применение других кислот Льюиса?
2. Была ли опробована возможность применения оснований для реакций дифенилалканов с *орто*-атомом водорода, в которых циклизация проходит по пути внутримолекулярного нуклеофильного замещения?

3. Какова синтетическая и экономическая доступность исходных перфторалкилполифторбензолов?
4. Выходы соединений, определенные по спектрам ЯМР ^{19}F , не были стопроцентными, то есть реакции сопровождались образованием еще каких-то побочных продуктов, можно предположить каких?
5. Каков механизм формирования карбонилсодержащих продуктов?
6. Катионные интермедиаты существуют только в растворе? Были ли попытки выделить их в виде солей? Какой противоион в катионных соединениях? Если это фторид-анион, то наблюдается ли его сигнал в спектрах ЯМР ^{19}F ?
7. Отсутствие каких-либо исследований, направленных на изучение практически полезных свойств новых соединений, заставляет спросить, какие перспективные свойства можно ожидать от Ваших соединений, помимо того, что они представляют собой новые реагенты для органического синтеза?

Однако сделанные замечания и возникшие вопросы не принижают высокого уровня выполненного диссертационного исследования и носят дискуссионный характер.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральском федеральном Университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, где проводятся исследования в области фторорганической химии.

Проделанная работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) в следующих областях исследований: выделение и очистка новых соединений; открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; выявление закономерностей типа «структура – свойство».

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по разработке путей синтеза фторированных соединений ряда дифенилалканов и

флуорена, а также по изучению их строения, что вносит существенный вклад в развитие химии фторорганических соединений. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Комаров Владислав Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Бургарт Янина Валерьевна,

доктор химических наук (специальность 1.4.3. (02.00.03) - Органическая химия, заместитель директора по научной работе, главный научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений

ya.burgart@yandex.ru

+7(908)905-81-11

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН).

620066, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20.

тел./ факс (343) 369-30-58

<https://iosuran.ru>

Дата 8 октября 2026 г.

Ученый секретарь,
к. т. н.



Подпись Я.В. Бургарт заверяю

О.В. Красников