

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального
государственного
бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ИрИХ СО РАН),
доктор химических наук

А.В. Иванов

9 октября 2026 года

ОТЗЫВ

ведущей организации Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН)
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 степени кандидата химических наук
по специальности: 1.4.3. Органическая химия

Актуальность исследования.

Разработка новых методов получения фторорганических соединений и изучение закономерностей их реакционной способности являются важными задачами современной органической химии. Наличие атомов фтора в органической молекуле существенно влияет на ее электронное строение и характер химических превращений. Особый интерес представляют реакции полифторированных ароматических соединений, протекающие с изменением углеродного скелета и позволяющие получать структуры, труднодоступные традиционными синтетическими методами. В этом отношении исследование катионоидных превращений полифторароматических субстратов под действием кислот Льюиса имеет как фундаментальное, так и синтетическое значение.

Вместе с тем методы синтеза полифторированных флуоренов значительно менее разнообразны, чем подходы к получению их нефторированных аналогов. Известные способы построения полифторированного флуоренового остова нередко характеризуются ограниченным набором исходных соединений, жесткими условиями проведения реакций и образованием побочных продуктов. Поэтому поиск новых подходов к получению таких

соединений и установление факторов, определяющих селективность их образования, являются актуальными задачами.

Диссертационная работа В. В. Комарова посвящена получению полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атомы водорода в различных положениях ароматических фрагментов, и изучению их циклизации в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы. Выбранный подход позволяет не только расширить круг доступных полифторированных полициклических соединений, но и установить влияние положения атомов водорода и строения полифторалкильного заместителя на протекание катионоидной циклизации. Таким образом, тема диссертации является актуальной и соответствует современным направлениям развития органической химии фтора

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В работе исследовано взаимодействие полифторированных этилбензолов и пропилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы. Показано, что эти реакции позволяют получать соответствующие полифтор-1,1-дифенилалканы, которые в зависимости от строения и условий проведения реакции претерпевают дальнейшую циклизацию с образованием соединений с флуореновым остовом. Установлено влияние положения атома водорода в ароматических фрагментах на направление и условия циклизации.

Важным результатом является выделение промежуточных дигидрофлуоренов и исследование их дальнейших превращений под действием SbF_5 . Эти эксперименты представляют существенный вклад в обоснование предложенных путей образования конечных продуктов. Научный интерес представляет обнаруженное образование полифторированного 9,9'-диметил-2,3'-бифлуорена, а также получение производных перфтор-1,2,3,10*b*-тетрагидрофлуорантена в реакциях циклических аналогов перфторалкилбензолов с тетрафторбензолами.

Дополнительную теоретическую значимость работе придает генерирование и исследование ряда ранее неизвестных полифторированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$. Полученные результаты расширяют представления о строении и реакционной способности катионных интермедиатов, участвующих в скелетных превращениях полифторорганических соединений.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке препаративных методов получения полифторированных 1,1-дифенилалканов и ряда соединений с флуореновым остовом. В частности, предложен эффективный способ получения перфтор-9-этилфлуорена с выходом 88%, а также разработаны подходы к получению других полифторфлуоренов и конденсированных полициклических производных. Синтезированные соединения представляют интерес как объекты дальнейших исследований реакционной

способности и физико-химических свойств; возможность их использования в материаловедении рассматривается как перспективное направление последующих работ.

Структура и содержание работы

Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 101 схему, 24 рисунка и 3 таблицы. Работа состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 144 источника.

Во введении обоснована актуальность исследования, охарактеризована степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, описаны используемые методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, сведения о личном вкладе соискателя и апробации работы. Цель исследования сформулирована четко, а поставленные задачи соответствуют содержанию диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный способам получения фторированных флуоренов и их производных. Рассмотрены реакции сочетания, внутримолекулярного ацилирования и алкилирования, электроциклизации и другие подходы к построению флуоренового остова. Отдельное внимание уделено введению атомов фтора и полифторированных заместителей в производные флуорена, а также получению полифторированных флуоренов из бифенильных и дифенилалкильных субстратов. Обзор позволяет определить место выполненного исследования среди известных синтетических подходов и обосновывает необходимость расширения возможностей получения полифторированных флуоренов.

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов автора. Последовательно рассмотрены реакции перфторэтилбензола, перфторпропилбензола и их частично гидрированных по ароматическому фрагменту аналогов с изомерными тетрафторбензолами. Исследованы влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения реагентов и способа обработки реакционной смеси на состав продуктов, а также возможность получения флуоренов без выделения промежуточных дифенилалканов.

В этой же главе представлены результаты исследования циклических аналогов перфторалкилбензолов и полифтортолуолов, генерирования катионных интермедиатов и установления строения новых соединений. Обсуждение сопровождается механизмическими схемами, позволяющими связать образование основных и побочных продуктов с особенностями строения исходных субстратов.

Третья глава содержит экспериментальную часть: описание физико-химических методов исследования, сведения об исходных соединениях, общие процедуры и методики проведения реакций, выделения и характеристики полученных веществ, а также кристаллографические

данные. Наличие подробной экспериментальной части обеспечивает возможность воспроизведения описанных синтезов и проверки сделанных выводов.

Работа имеет логичную структуру. Изложение результатов последовательно отражает переход от исследования отдельных реакций к установлению общих закономерностей образования полифторированных соединений с флуореновым остовом.

Диссертация производит хорошее впечатление и является законченным, хорошо оформленным исследованием.

Полученные в диссертационной работе результаты можно рекомендовать к использованию в Институте химической кинетики и горения СО РАН, Институте катализа СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и в других научных организациях химического профиля.

Результаты работы в полной мере представлены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, а также 7 тезисах докладов в материалах международных и всероссийских конференций. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и положениям, представленным на защиту.

Хотя работа лишена принципиальных недостатков и очень хорошо выверена, тем не менее, по ней есть следующие вопросы и замечания:

Вопросы и замечания

1. Терминология, характеризующая участие SbF_5 , нуждается в уточнении. В работе наряду с выражениями «в среде пятифтористой сурьмы» и «в присутствии пятифтористой сурьмы» используется определение « SbF_5 -катализируемые реакции», в частности при обсуждении образования бифлуорена 207. Между тем для ряда опытов указано использование пяти эквивалентов SbF_5 на один эквивалент субстрата. Установлена ли возможность проведения ключевых реакций с каталитическим количеством SbF_5 ? См. с. 36 и 48.

2. Представление синтетических результатов выиграло бы от сводного сопоставления аналитических и препаративных выходов. На с. 36 специально указано, что в схемах приводятся выходы, определенные методами ГЖХ или ЯМР ^{19}F с внутренним количественным стандартом, тогда как препаративные выходы приведены в экспериментальной части. Такое изложение требует постоянного сопоставления разных разделов. Было бы полезно объединить для ключевых синтезов сведения о конверсии, аналитическом и препаративном выходах, составе побочных продуктов и способе выделения. Это особенно важно для реакций с неполной конверсией или значительным осмолением. См. разделы 2.1-2.4.

3. При оценке селективности необходимо более последовательно учитывать влияние заключительной обработки реакционной смеси. Автор показывает, что обработка HF - Pu и

прямой гидролиз приводят к различным наборам выделяемых соединений. Особенно показателен синтез флуорена 200: его выделение после прямого гидролиза связывается с предполагаемой деградацией гидроксид- и оксопроизводных побочных продуктов, сопровождающейся осмолением. В связи с этим желательно отчетливее разделить селективность образования продукта в среде SbF_5 и селективность его последующего выделения. Какими данными подтверждается предложенное объяснение исчезновения соединений 202-204 при гидролитической обработке? См. раздел 2.3, с. 47, схема 81.

4. Механизм образования бифлуорена 207 требует дополнительного обоснования. Получение этого соединения является интересным результатом работы. Вместе с тем предложенный путь через взаимодействие катиона 219, генерируемого из дигидрофлуорена 208, с флуореном 206 сформулирован как предположение. Проверялось ли образование бифлуорена 207 в отдельном опыте из смеси соединений 208 и 206? Какие результаты позволяют объяснить наблюдаемую региоселективность межмолекулярного сочетания и отличить предложенный путь от иных возможных механизмов? См. раздел 2.3, схема 86.

5. Недостаточно подробно раскрыта роль пятифтористой сурьмы в процессах фторирования и дефторирования промежуточных дигидрофлуоренов. В предложенных схемах образование ароматических флуоренов и тетрагидрофлуоренов объясняется конкурирующими превращениями соответствующих дигидропроизводных. Возникает вопрос: каков источник и акцептор фтора в этих процессах и предполагается ли изменение степени окисления сурьмы? Какие наблюдения позволяют разграничить непосредственное участие SbF_5 в этих превращениях и возможный межмолекулярный перенос фтора между органическими компонентами реакционной смеси? См. схемы 65, 73 и 84.

6. Практическую значимость полученных соединений целесообразно отчетливее отделить от перспектив их дальнейшего применения. Разработанные препаративные методы, включая получение перфтор-9-этилфлуорена 127 с препаративным выходом 88%, убедительно подтверждают синтетическую значимость исследования. Вместе с тем возможное использование полученных соединений для разработки полупроводниковых материалов обозначено как перспектива. Желательно уточнить, какие конкретные структурные особенности синтезированных флуоренов определяют интерес к ним в этом направлении и какие исследования необходимы для проверки такой возможности.

Заключение

Диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» является научно-квалификационной работой, в которой решена задача исследования реакций полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы для получения полифтор-1,1-дифенилалканов с дальнейшей циклизацией в полифтор-9-

