

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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.

Фторированные органические соединения являются ценными полупродуктами для получения практически значимых веществ и функциональных материалов, благодаря своим особым физическим и химическим свойствам. Одним из важных классов фторированных органических соединений являются фторсодержащие флуорены. При этом, существующие методы синтеза фторированных органических соединений не предлагают эффективных универсальных подходов к получению фторфлуоренов. В этой связи, разработка подходов к синтезу частично фторированных флуоренов и их предшественников, безусловно, является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы Комарова В.В. является 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.

Текст диссертации изложен на 143 страницах машинописного текста и содержит 3 таблицы, 101 схему и 24 рисунка. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы, включающего 144 источника. Материалы диссертации изложены в виде 5 статей (все публикации в журналах из списка ВАК и индексируемых Web of Science) и тезисов 7 устных докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

В рамках литературного обзора диссертации автором проанализированы и систематизированы литературные данные о способах синтеза фторированных флуоренов и их производных. Описаны способы получения фторсодержащих флуоренов путем циклизации, а также введения атомов фтора в уже имеющуюся структуру флуорена. В частности, рассмотрены работы, посвященные циклизации полифторированных дифенилалканов под действием пятифтористой сурьмы, развитию которых, в том числе, посвящена настоящая диссертация.

Обсуждение результатов работы представлено в главе 2 диссертации, содержащей 8 подразделов.

Раздел 2.1 посвящен изучению процесса взаимодействия перфторэтилбензола с изомерными тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы. Показано, что продуктами реакции при обработке водой в данном случае являются полифторированные дифенилэтанола, а при обработке смесью пиридина и плавиковой кислоты – соответствующие фторированные дифенилэтаны. Проведение процесса при нагревании приводит к циклизации с образованием полифторфлуоренов и/или полифторфлуоренолов. При этом было установлено, что в отличие от остальных тетрафторбензолов, в случае 1,3Н-тетрафторбензола реакции циклизации не происходит, что объясняется автором дестабилизацией промежуточной катионной частицы. Данное объяснение подтверждается квантово-химическими расчетами.

Раздел 2.2 описывает взаимодействие тетрафторбензолов с перфторпропилбензолом. В отличие от перфторэтилбензола, в данном случае циклизация с образованием флуоренов наблюдается в значительной степени уже при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к полной циклизации продуктов, однако в случае *пара*-тетрафторбензола процесс сопровождается фторированием колец с реароматизацией. Уменьшение количества SbF_5 и разбавление смеси гексафторбензолом делает флуорен основным продуктом, однако, наблюдается образование некоторого количества 6-полифтофенилфлуорена. В процессе реакции с 1,3Н-тетрафторбензолом циклизации также не происходит. Для наблюдаемых превращений приведены предполагаемые механизмы реакции.

Разделы 2.3 и 2.4 посвящены, соответственно, исследованию реакций тетрафторбензолов с (4Н-тетрафторфенил)пентафторэтаном и -гептафторпропаном. Показано, что для данных соединений, помимо реакции циклизации, наблюдается арилирование по положению 9. Увеличение количества SbF_5 позволяет нивелировать вклад реакции арилирования. В отличие от перфторированных фенилэтана и -пропана в случае частично фторированных субстратов 1,3Н-тетрафторбензол также образует продукты циклизации, однако, селективность данного процесса невысока. Предполагается, что возможность циклизации в этом случае обусловлена иным строением промежуточного катиона.

Раздел 2.5 посвящен изучению реакции циклических аналогов перфторалкилбензолов (перфтортетралина и его гомологов, а также перфториндана) с тетрафторбензолами. Установлено, что при реакциях тетралинов образование аналогов флуоренов наблюдается только при реакциях с 1,2Н-тетрафторбензолом, а перфториндан вовсе не образует циклических продуктов.

Вероятно, это связано с невозможностью достижения оптимальной геометрии промежуточных катионов для протекания циклизации.

Раздел 2.6 посвящен реакции перфтортолуола и его частично фторированных аналогов с тетрафторбензолами. Предполагалось, что наличие атомов водорода в полифторированных кольцах может способствовать циклизации соответствующих дифенилалканов во флуорены. Однако, данное предположение не подтвердилось – продуктами реакции в условиях циклизации во всех случаях являлись полифторированные дифенилкетоны или дифенилкарбинолы.

Раздел 2.7 посвящен генерации и изучению катионных частиц, которые могут являться промежуточными в процессах циклизации полифторированных дифенилалканов. Катионные частицы генерировались действием избытка SbF_5 в присутствии SO_2ClF . Полученные частицы были охарактеризованы методами ЯМР, а гидролиз приводил к образованию стабильных спиртов, для которых также было надежно установлено строение. Для катиона перфторфенилтетралина методом ^{19}F ЯМР удалось *in situ* отследить процесс циклизации.

Раздел 2.8 посвящен описанию установления строения новых соединений, полученных в ходе выполнения работы. Строение полученных соединений надежно установлено методами ЯМР на различных ядрах, а также двумерной спектроскопии. Для ряда соединений структуры были подтверждены методом РСА.

В экспериментальной части (глава 3) автором описаны экспериментальные процедуры проведения процессов, выделения и очистки продуктов, обсуждаемые в общей части диссертации, а также приведены спектральные характеристики, подтверждающие строение и чистоту полученных соединений.

Завершают диссертационную работу выводы и список цитированной литературы. Выводы обоснованы и полностью отражают результаты работы.

Практическая ценность диссертационной работы В.В. Комарова заключается в разработке препаративных методов синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов, а также ряда полифторфлуоренов, являющихся перспективными объектами для изучения реакционной способности и свойств полифторфлуоренов, а также могут представлять интерес для разработки на их основе полупроводниковых материалов

Принципиальных недостатков при прочтении диссертации не обнаружено. Работа выполнена на высоком научном уровне, экспериментальные результаты достоверны и подтверждены результатами физико-химических исследований.

При прочтении работы возник следующий вопрос:

Какую функцию в процессе генерации фторированных органических катионов выполняет SO_2ClF , влияет ли добавление этого соединения на стабильность или поведение катионов?

Вопросы и замечания по работе носят частный характер и не снижают ее научной ценности. Автореферат и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 и является научно-квалификационной работой, содержащей решение задач синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов, полифторфлуоренов, а также исследования закономерностей реакций циклизации полифторированных 1,1-дифенилалканов под действием кислот Льюиса.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Комаров Владислав Владимирович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Приходько Сергей Александрович, кандидат химических наук (специальность 1.4.14 (02.00.15) - Кинетика и катализ), заведующий Отделом тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН, e-mail: spri@catalysis.ru, тел. +7(383)326-96-74, +79030492081

«05» октября 2026 г.

Подпись Приходько С.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Дубинин Ю.В.

ФГБНН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: bic@catalysis.ru