

Утверждаю
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Новосибирский институт
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук,
д.ф.-м.н., профессор
Е.Г. Багрянская



"10" апреля 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН НИОХ СО РАН).

Диссертация Ван Сыци «Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах» выполнена в Лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Ван Сыци проходила научно-исследовательскую практику в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирским институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук в Лаборатории галоидных соединений.

В 2019 г. соискатель Ван Сыци окончил магистратуру Санкт-Петербургского государственного университета по 04.04.01 «Химия», с сентября 2019 г. и по настоящее время обучается в очной аспирантуре Новосибирского государственного университета.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Ученого совета НГУ (выписка из решения Ученого совета НГУ № 1(323) от 01 марта 2023 г.).

Научный руководитель – к.х.н. Зонов Ярослав Викторович занимает должность старшего научного сотрудника в Лаборатории галоидных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Отзыв рецензента к.х.н., с.н.с. отдела тонкого органического синтеза ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН Приходько Сергея Александровича на диссертационную работу – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Ван Сыци посвящена изучению кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных соединений. Осуществлен синтез и проведено систематическое изучение реакции с монооксидом углерода в присутствии суперкислот широкого круга полифторированных спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях. Показана возможность карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов различных структурных типов, подобраны условия синтеза на основе данных превращений α -арилкарбоновых кислот и лактонов. Обнаружена возможность получения α,β -непредельных или аренкарбоновых кислот в результате карбонилирования с сопутствующим элиминированием HF, протекающим в среде суперкислоты.

Актуальность темы исследования. Кислотно-катализируемое карбонилирование полифторированных соединений – это малоизученная область химии фторорганических соединений, возможность его осуществления недавно была впервые показана на примере превращений полифторбензоциклоалкенов в системе CO–SbF₅. В данной диссертационной работе рассматривается возможность кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкил-ароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, как способ их превращения в α -арилзамещенные алифатические карбоновые кислоты и их производные. Последние представляют интерес, поскольку среди их представителей, содержащих атомы фтора как в алифатической, так и в ароматической части молекулы, имеются соединения, проявляющие высокую биологическую активность, или использующиеся для синтеза таковых. Полифторированные α -арилзамещенные карбоновые кислоты находят применение при создании перспективных функциональных материалов: органических полупроводников и фотолюминесцентных материалов, газовых сенсоров, а также супрамолекулярных самоассоциирующихся структур на основе π -стекинга для биомедицинских применений. Кроме того, наличие полифторированного ароматического цикла открывает возможности для дальнейшей модификации путем S_NAr замещения атомов фтора. Таким образом, изучение возможности кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов представляется актуальной задачей как с точки зрения расширения области применения данного синтетического метода, так и для изучения

реакционной способности полифторированных карбокатионов, являющихся интермедиатами в данном превращении.

Научная новизна. Показана возможность карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов различных структурных типов в реакции с монооксидом углерода в присутствии ряда суперкислот с образованием α -арилкарбоновых кислот.

Найдено, что взаимодействие полифторированных алкилароматических диолов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, с монооксидом углерода в присутствии суперкислот может приводить к образованию дикарбоновых кислот, либо шестичленных лактонов.

Обнаружена возможность превращения вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов, содержащих атомы фтора в β -положении к гидроксильной группе в α,β -непредельные или аренкарбоновые кислоты в результате карбонилирования с сопутствующим элиминированием HF в среде суперкислот.

Показана возможность получения ряда кетокрбоновых или дикарбоновых кислот в результате карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов в с сопутствующим замещением атомов фтора в безильном положении фторированного алкильного заместителя на кислородсодержащую функцию.

Установлено, что взаимодействие полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфозэфиров бензоциклобутен-1,2-олов с СО в суперкислоте может сопровождаться трансформациями четырехчленного цикла.

Предложен метод синтеза полифторированных бензоциклоалкенолов и -диолов с четырех-, пяти- и шестичленным алифатическим циклом, восстановлением моно- и дикарбонильных производных полифторбензоциклоалкенов с использованием LiBH_4 в диэтиловом эфире.

Теоретическая и практическая значимость. Расширена область возможного применения кислотно-катализируемого карбонилирования как метода функционализации спиртов в ряду фторсодержащих органических соединений. Проанализированы особенности превращений полифторированных алкилароматических спиртов в реакции с СО в присутствии суперкислот, выявлен ряд закономерностей, влияющих на выход продукта карбонилирования и селективность процесса. На основе реакции карбонилирования спиртов разработаны препаративные методы синтеза ранее не описанных полифторированных α -арилзамещенных карбоновых кислот с насыщенным или α,β -непредельным алифатическим фрагментом и ряда их эфиров, дикарбоновых кислот, аренкарбоновых кислот, изохроманонов.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы использовались методы органического синтеза, включающие реакции восстановления, карбонилирования, замещения и другие. Выделение и очистка полученных соединений осуществлялись методами экстракции, перегонки, сублимации, хроматографии и кристаллизации. Для установления состава, строения и чистоты полученных соединений использовались физико-химические методы исследования: спектроскопия ЯМР ^{19}F , ^1H и ^{13}C , ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА, а также микроанализ.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и воспроизводимостью их результатов, а также использованием современных физико-химических методов для анализа состава реакционных смесей и установления структур синтезированных соединений. Строение впервые полученных веществ подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F , ИК, масс-спектрометрии высокого разрешения, данными РСА и микроанализа.

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.3 Органическая химия.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской практике НИОХ СО РАН, а также в лабораториях других научных организаций: а также лабораториях других институтов (ИНЭОС РАН, ИОС УрО РАН, ИК СО РАН, ИриХ СО РАН, ГИПХ) работающих в области полифторированных соединений.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях и тезисы 5 докладов на конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Zonov Y. V., Wang S., Karpov V. M., Mezhenkova T. V. The aliphatic ring-opening and $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ substitution in the reactions of perfluorobenzocycloalkenones with K_2CO_3 in water and methanol // J. Fluorine Chem. – 2021. – N. 249. – P. 109851.
2. Ван С., Голохвастова Д. С., Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В., Гатилов Ю. В. Восстановление перфторбензоциклоалкенонов и других полифторарилкетонов в спирты под действием LiBH_4 // Журн. орган. химии. – 2022. – Т. 58. – №. 6. – С. 619-631.
3. Wang S, Zonov Y. V., Karpov V. M., Luzina O. A., Mezhenkova T. V. Carbonylation of polyfluorinated 1-arylalkan-1-ols and diols in superacids // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 24. – P. 8757.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. **Ван С.** Карбонилирование полифторированных спиртов в суперкислотах // Химия: Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, г. Новосибирск, 10-13 апреля 2020 г. – С. 81.
2. **Ван С.** Карбонилирование полифторированных бензоциклоалкен-1-олов в суперкислотах // Химия: Материалы 59-й Международной научной студенческой конференции, г. Новосибирск, 12-23 апреля 2021 г. – С. 93.
3. **Зонов Я.В., Ван С., Меженкова Т.В., Карпов В.М.** Карбонилирование полифторированных спиртов в суперкислотах // Сборник тезисов Всероссийской научной конференции с международным участием "Современные проблемы органической химии", г. Новосибирск, 9-11 июня 2021 г. – С. 74.
4. **Ван С.** Превращения моно- и дигидроксипроизводных полифторированных алкилароматических соединений в реакции с СО в среде суперкислот // Химия: Материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, г. Новосибирск, 10-20 апреля 2022 г. – С. 96.
5. **Ван С., Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В.** Карбонилирование полифторированных 1-арилалкан-1-олов, бензоциклоалкен-1-олов, а также диолов в суперкислой среде // Сборник тезисов Всероссийской научной конференции с международным участием "Современные проблемы органической химии", г. Новосибирск, 12-14 сентября 2022 г. – С. 86.

Вклад соискателя в публикации. Во всех публикациях вклад, внесенный соискателем в химическую часть исследования (выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов химического эксперимента и подготовку материала к публикации), является основным.

Представленные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Соискателем осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение всех химических экспериментов, разделение реакционных смесей и выделение новых индивидуальных соединений, а также структурная идентификация веществ с использованием спектральных данных. Автором внесен существенный вклад в формирование общего направления работы и подготовку научных публикаций по теме исследования. Соискатель внес существенный вклад в подготовку научных публикаций и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Во всех случаях упоминания в диссертации результатов, полученных без непосредственного участия соискателя, содержатся корректные ссылки на источник.

Во время выполнения диссертационной работы Ван Сыци проявила себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. Во рамках освоения программы в аспирантуре она успешно прошла ряд учебных курсов по своей специальности, а также педагогическую практику.

Диссертация «Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах» Ван Сыци рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заключение принято на заседании Объединенного семинара Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Присутствовало на заседании 34 чел, в том числе 22 кандидатов наук и 11 докторов наук. Результаты голосования: "за" - 34 чел., "против" – нет, "воздержалось" - нет, протокол № 5 от "7" апреля 2023 г.

Председатель семинара

Заместитель директора по научной работе, к.х.н.



Морозов Д.А.

Секретарь семинара,
к.х.н.



Оськина И.А.

7 апреля 2023 г.