

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института органического синтеза
им. И.Я.Постовского
Уральского отделения
Российской академии наук
д.х.н., профессор РАН



Вербицкий Е.В.

2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе **Ван Сыци**
«Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих
ОН-группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Развитие научных и экспериментальных основ химии фторорганических соединений в двадцатом столетии существенно повлияло на уровень техники, промышленности, медицины, сельского хозяйства и других областей, и в двадцать первом веке прогресс в области органической и медицинской химии сопряжен в полной мере с развитием прикладных и теоретических аспектов химии фторированных органических соединений. В этой связи актуальность диссертационной работы Ван Сыци, посвященной исследованию малоизученного кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, не вызывает сомнений, поскольку соединения такого типа находят применение при создании различных функциональных материалов: органических полупроводников и фотолюминесцентных материалов, газовых сенсоров, а также супрамолекулярных самоассоциирующихся структур на основе π -стекинга для биомедицинских применений. Наличие полифторированного ароматического кольца в молекуле открывает дополнительные возможности для её модификации путем нуклеофильного замещения атомов фтора.

Диссертация изложена на 155 страницах, состоит из введения, обзора данных литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (152 источника) и приложения. В обзоре представлен анализ

данных по теме исследований, охватывающий 96 оригинальных источника. Весь литературный материал автор проанализировал, последовательно и логично изложил. Диссертантом сделан справедливый вывод о малой изученности и перспективности исследований кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, как метода синтеза α -арилзамещенных алифатических карбоновых кислот и их производных.

Научная новизна и практическая значимость работы.

В работе предложен способ получения и осуществлен синтез неизвестных ранее в ряду полифторированных бензоциклобутена, индана и тетралина одно- и двухатомных спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, восстановлением с помощью LiBH_4 в эфире соответствующих моно- и дикарбонильных производных полифторбензоциклоалкенов.

Впервые осуществлено катализируемое суперкислотами ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$, $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$) карбонилирование оксидом углерода полифторированных алкилароматических спиртов с циклическим и ациклическим строением алифатического фрагмента, содержащих ОН-группы в бензильных положениях. Выявлены основные закономерности процесса.

Установлено, что реакции с СО протекают при атмосферном давлении. Показано, что из моноспиртов получают α -арилкарбоновые кислоты. При карбонилировании полифторированных алкилароматических диолов с *орто*-расположенными гидроксиалкильными группами происходит присоединение одной молекулы СО с образованием лактонов; с *мета*- и *пара*-расположенными гидроксиметильными группами, а также при карбонилировании 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1,3-диола происходит присоединение двух молекул СО с образованием дикарбоновых кислот, а в случае 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1,4-диола, в зависимости от количества суперкислоты, возможны оба варианта – образование и лактона и дикарбоновой кислоты. Карбонилирование вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов, содержащих атомы фтора в β -положении к гидроксильной группе, может сопровождаться частичным или полным элиминированием HF из продукта карбонилирования с образованием α,β -непредельных карбоновых или аренкарбоновых кислот. Показано, что взаимодействие полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфозэфиров бензоциклобутен-1,2-диола с СО в присутствии $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ может происходить с раскрытием четырехчленного цикла субстрата и другими скелетными превращениями.

Работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования (ЯМР ^{19}F , ^1H , ^{13}C , РСА, масс-спектрометрия высокого разрешения, ГХ-МС и др.). Полученные в диссертации данные по синтезу полифторированных алкилароматических одно- и двухатомных спиртов и их карбонилированию оксидом углерода в суперкислотах позволяют прогнозировать химическое поведение такого рода соединений в электрофильных процессах и расширяют возможности направленного синтеза разнообразных производных.

Четко сформулированная задача, тщательно выполненный эксперимент и критический анализ полученных результатов и литературных данных позволили Ван Сыци на основании всего материала диссертации сделать обоснованные выводы, достоверность и новизна которых не вызывает сомнений.

Диссертация логично построена, хорошо написана и оформлена. К числу замечаний и вопросов, возникших при ознакомлении с ней, можно отнести следующие:

1. Хотелось бы видеть расшифровку «X» в интермедиате **126** и в VX_3 на схеме 54.
2. Почему при карбонилировании спиртов **130** и **132** спирт **132** с *орто*-перфторметилфенильной группой реагирует с CO легче, чем изомер **130** с *пара*-перфторметилфенильной группой?
3. При карбонилировании в ряде случаев образуются продукты отщепления HF. Может ли происходить отщепление HF, если поместить насыщенную карбоновую кислоту в суперкислоту в отсутствие CO?
4. При карбонилировании диола **159** с CF_3 -группой получается только лактон **231**. А почему из диола **148** с пентафторфенильной группой образуются оба изомерных лактона **229** и **230**?
5. В реакциях карбонилирования перфтор-1-фенилтетралин-1-ола **197** и тетралин-1,4-диола **145** наблюдали образование трициклических лактонов **201** и **243**. Удавалось ли фиксировать такого типа лактоны в реакциях производных индана – спиртов **192** и **144**?

Приведенные замечания, однако, не изменяют общую высокую оценку диссертации. Результаты работы с достаточной полнотой отражены в трех статьях, опубликованных в российском и международных журналах, входящих в список ВАК, и в тезисах докладов отечественных и международных конференций. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, Уральском федеральном Университете им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина и других организациях, занимающихся изучением фторорганических соединений, поиском их практического применения.

Диссертация Ван Сыци является научно-квалификационной работой, в которой разработан способ получения полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих OH-группы в бензильных положениях, изучены закономерности их карбонилирования в суперкислотах, что является значительным научным достижением.

По новизне и актуальности полученных результатов, научно-методическому уровню и практической значимости диссертация Ван Сыци отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утв. постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор **Ван Сыци** заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Настоящий отзыв обсужден на научном семинаре лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (Протокол N 02 от 17 мая 2023 г.).

Салоутин Виктор Иванович

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений,

профессор 02.00.03 – Органическая химия,

главный научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института органического

синтеза им. И.Я. Постовского

Уральского отделения Российской академии наук

(ИОС УрО РАН)

620137, Россия, г. Екатеринбург,

ул. С. Ковалевской / Академическая, д. 22 / 20.

Тел./факс: +7 (343) 374-59-54

e-mail: saloutin@ios.uran.ru

Подпись Салоутина В.И. заверяю:

Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.



Салоутин В.И.

Красникова О.В.

Я, Салоутин Виктор Иванович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.01, и их дальнейшую обработку.