

ОТЗЫВ

официального оппонента

Москалика Михаила Юрьевича

на диссертационную работу Ван Сыци на тему:

**«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»

Актуальность исследования. Развитие химии фторорганических соединений как отдельного направления современной органической химии привело к созданию огромного количества принципиально новых материалов с уникальными свойствами, биологически активных соединений, новых методов исследования получаемых продуктов и особых подходов к синтезу таких соединений. Несмотря на то, что процесс активного развития методов получения и функционализации фторорганических соединений насчитывает не один десяток лет, исследования в этой области до сих пор остаются одними из ведущих направлений современного органического синтеза. В связи с этим, диссертационная работа Ван Сыци, посвященная кислотно-катализируемому карбонилированию полифторированных соединений, а именно полифторированных алкилароматических спиртов и диолов является важным исследованием в области развития и совершенствования методов синтеза и функционализации фторорганических соединений. Полученные продукты являются не только интересными объектами для дальнейшей модификации, но и имеют хорошую перспективу для использования в качестве полупроводников, фотолуминесцентных материалов, газовых сенсоров, а также материалов для биомедицинских технологий.

В соответствии с поставленной целью, задачами и, в свою очередь, великолепно достигнутыми результатами можно с уверенностью отметить высокую актуальность и востребованность результатов представленной диссертационной работы.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В работе показана возможность карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов (полифторированных моно- и диарилметанолов, вторичных 1-арилалкан-1-олов, третичных 1,1-диарилалкан-1-олов, а также

полифторированных диолов). Найдено, что для первичных и вторичных спиртов может быть достигнута очень высокая конверсия в целевые продукты. Показано, что взаимодействие полифторированных алкилароматических диолов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях с монооксидом углерода в присутствии различных суперкислот приводит к образованию либо дикарбоновых кислот, либо шестичленных лактонов. Соискателем обнаружена возможность превращения вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов в α,β -непредельные или аренкарбоновые кислоты в результате карбонилирования, сопровождающееся элиминированием HF. Также показано, что взаимодействие полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфозэфиров бензоциклобутен-1,2-диолов с CO в присутствии $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ часто сопровождается раскрытием четырехчленного цикла.

Расширение возможности применения кислотно-катализируемого карбонилирования на ряд фторсодержащих органических соединений как метода функционализации спиртов имеет особое практическое значение. Соискателем были проанализированы особенности превращений полифторированных алкилароматических спиртов в реакции с CO в присутствии суперкислот, выявлены закономерности, влияющие на выход продуктов карбонилирования и селективность процесса. Были разработаны препаративные методы синтеза ранее неописанных полифторированных α -арилзамещенных карбоновых кислот и их эфиров с насыщенным или α,β -непредельным алифатическим фрагментом, а также дикарбоновых кислот.

Структура и содержание работы. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 92 схемы, 7 рисунков и 1 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (152 литературных источников).

Во введении сформулированы актуальность, цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы, посвященный карбонилированию фторорганических соединений по связям C-OR и C-Hal при насыщенном атоме углерода написан грамотно и легко читается. В обзоре сделан вывод о том, что карбонилирование с участием связи C-O для фторсодержащих бензиловых спиртов и их эфиров,

катализируемое как кислотами, так и металлокомплексами, известно только для малофторированных субстратов, что, безусловно, придает особую значимость представленной работе. Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов в соответствии с решаемыми задачами и целью работы. Экспериментальная часть демонстрирует методы, физико-химические и спектральные характеристики полученных продуктов. Сделанные выводы отражают полученные в работе результаты.

Работа, без сомнения, представляет собой завершенное научное исследование, тщательно оформлена; опечатки и орфографические ошибки практически отсутствуют.

Вопросы и замечания

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

1) Стр. 5. В первом абзаце упоминаются более ранние работы по кислотно-катализируемому карбонилированию полифторированных соединений. Возможно, в данном случае стоило бы привести ссылки на упоминаемые работы, чтобы их содержание не оставалось для читателя секретом.

2) В некоторых схемах приводятся предполагаемые механизмы реакций (например, Схема 14). Однако часто они почти не обсуждаются. Многие из представленных в обзоре механизмов реакций достойны отдельного рассмотрения в тексте.

3) Диссертант в работе приводит схемы, в которых объединены несколько химических реакций для различных субстратов (например, Схема 9, Схема 16, Схема 29). Зачастую это значительно затрудняет восприятие информации читателем. Некоторые химические реакции, возможно, стоило приводить в виде отдельных схем, а некоторые объединить за счет обозначения заместителей в виде R_1 , R_2 , R_3 .

4) Чем вызвана избирательность в нумерации соединений в литературном обзоре? Некоторые, даже простые соединения пронумерованы (например, соединение 6), а некоторые номера не имеют.

5) На Схеме 25 не приведены субстраты, содержащие связи Ar-Cl или Ar-Br, однако в тексте они упоминаются.

6) На Стр. 61 работы для соединения 132 указано, что «орто-расположение CF_3 -группы по отношению к CH_2X -заместителю существенно облегчает ее трансформацию по сравнению с пара-изомером 130». Хотелось бы увидеть объяснение, что значит «облегчает ее трансформацию», тем более, что выходы целевых продуктов карбонилирования субстрата 130 намного выше чем для продуктов, полученных из субстрата 132.

7) В работе на стр. 70 и 73 используется термин «снижение кислотности». Известны ли значения функции кислотности для используемых систем «кислота- SbF_5 » или о каких значениях функции кислотности здесь можно говорить? Какими соображениями руководствовался соискатель при выборе соотношения «кислота- SbF_5 »?

8) Изучались ли возможности использования силикагеля или других носителей в реакциях элиминирования HF в качестве в качестве реагента?

Указанные замечания носят частный характер и не снижают ценности и значимости выполненного исследования. Результаты работы в полной мере представлены в **трех статьях**, опубликованных в российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК, и **пяти тезисах докладов конференций**.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и положениям, представленным на защиту.

Диссертация Ван Сыци «Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих OH -группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах» является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача разработки новых методов функционализации спиртов в ряду фторсодержащих органических соединений, имеющая существенное значение для развития органической химии полифторированных α -арилзамещенных карбоновых и дикарбоновых кислот с насыщенным или α,β -непредельным алифатическим фрагментом и ряда их эфиров.

По новизне, актуальности, практической и научной значимости результатов диссертационная работа Ван Сыци «Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих OH -группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к

кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Ван Сыци, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. - Органическая химия.

Официальный оппонент:

Москалик Михаил Юрьевич, доктор химических наук (специальность 1.4.3. (02.00.03) - Органическая химия), заведующий лабораторией элементоорганических соединений, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» Сибирского отделения Российской академии наук.

E-mail: moskalik@irioch.irk.ru,

Телефон: +7(908)6440276.

664033, Иркутск, Фаворского, 1. ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Тел.: +7(3952) 51-14-31.

E-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru.

Адрес официального сайта организации: <https://www.irkinstchem.ru>

02.06.2023

/ Москалик М.Ю.

Подпись М.Ю. Москалика заверяю

Ученый секретарь ИрИХ СО РАН, к.х.н.

02.06.2023



/ Комарова Т.Н.