

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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.

Фторированные органические соединения, благодаря своим особым физическим, химическим и биологическим свойствам, находят широкое применение в различных областях деятельности человека. При этом синтетические подходы к фторорганическим соединениям существенно отличаются от таковых для органических соединений, не содержащих фтора. В частности, непростую задачу представляет «введение атома углерода», что позволяет селективно увеличить структуру на один атом. Одним из перспективных путей решения данной задачи являются реакции карбонилирования, позволяющие производить превращения $C-X \rightarrow C-C(O)-X$. Соединения, получаемые в процессе карбонилирования, зачастую сложно получить другими способами. В этой связи, исследование возможности карбонилирования полифторированных органических соединений, безусловно, является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы Ван Сыци является изучение реакции кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, с целью выяснения возможностей ее использования для синтеза α -арилзамещенных алифатических карбоновых кислот и их производных.

Текст диссертации изложен на 155 страницах машинописного текста и содержит 1 таблицу, 92 схемы и 7 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, включающего 152 наименования, а также приложения. Материалы диссертации изложены в виде 3 статей (все публикации в журналах из списка ВАК) и тезисов 5 докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

В рамках литературного обзора диссертации автором проанализированы и систематизированы имеющиеся данные о реакциях карбонилирования фторированных спиртов, простых эфиров и галогенидов по связям C-OR и C-Hal при насыщенном атоме углерода. Были рассмотрены способы карбонилирования вышеуказанных соединений, включая каталитические и электрохимические процессы. На основе имеющейся информации автором была выбрана стратегия диссертационного исследования и основные направления работы.

Обсуждение результатов работы представлено в главах 2-4 диссертации.

Глава 2 посвящена синтезу полифторированных ароматических одноатомных спиртов и диолов, содержащих OH-группы в бензильных положениях. Данные соединения являются субстратами для дальнейшего карбонилирования, и синтез большинства из них ранее не был описан. Получение вышеуказанных веществ проводилось путем восстановления соответствующих карбонильных соединений или хлорангидридов карбоновых кислот. В качестве восстановителя использовался боргидрид лития в эфирной среде. Использование более доступного боргидрида натрия также было исследовано, и в ряде случаев оказалось допустимым, однако, было показано, что при восстановлении полифторированных бензоциклобутен-1-онов под действием NaBH_4 происходит раскрытие четырехчленного цикла, что приводит к образованию побочных продуктов.

Глава 3 посвящена исследованию реакций карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов оксидом углерода (II) в среде суперкислот. В качестве таковых использовались фторсульфоновая, трифторметилсульфоновая кислота или их смесь со SbF_5 . Было установлено, что реакционная способность первичных и вторичных полифторированных спиртов существенно отличается от таковой для третичных спиртов. Для первичных и вторичных спиртов, хотя для отдельных субстратов и наблюдаются протекание побочных процессов, в целом карбонилирование является или основной, или одной из основных реакций в данных условиях. Для третичных спиртов, во-первых, чаще всего не достигается полной конверсии исходного спирта, во-вторых, вклад реакции карбонилирования является минимальным. В исследуемых условиях для третичных спиртов наблюдаются реакции элиминирования, которые могут протекать по разному, в зависимости от строения субстрата. Стоит отметить, что

для ряда таких превращений автором предложены механизмы, удовлетворительно объясняющие экспериментальные результаты. Показано, что для некоторых субстратов сила суперкислоты или их смеси является основным фактором, определяющим степень протекания реакций карбонилирования и элиминирования. При карбонилировании ароматических диолов с *орто*-расположением гидроксильных фрагментов, помимо карбонилирования наблюдаются реакции циклизации. В случае *мета*- и *пара*-изомеров процессов циклизации закономерно не наблюдается. Карбонилирование полифторированных бензоциклобутен-1-олов протекает с удовлетворительным выходом в мягких условиях (трифторметилсульфоновая кислота, 20°C). В более жестких условиях процесс сопровождается раскрытием четырехчленного цикла и образованием более сложных продуктов реакции. Помимо карбонилирования, автором были изучены реакции элиминирования HF из полифторированных карбоновых кислот и их эфиров. Было установлено, что если элиминирование HF из карбоновых кислот в большинстве случаев сопровождается декарбоксилированием, то для их метиловых эфиров реакция протекает достаточно селективно.

Глава 4 посвящена анализу строения полученных соединений. Строение полученных в работе веществ было установлено на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР ^{19}F , ^1H , ^{13}C , а также ИК-спектроскопии. Для ряда соединений удалось установить молекулярную структуру по данным РСА. Стоит отметить, что в некоторых случаях установление строения полученных соединений, включая пространственную структуру, представляло собой нетривиальную и сложную задачу, с которой автор успешно справился.

В экспериментальной части (глава 5) 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 полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

Приложение содержит кристаллографические данные и детали проведения рентгеноструктурного анализа для тех соединений, для которых удалось вырастить монокристалл.

Практическая ценность диссертационной работы Ван Сыци заключается в разработке препаративных методов 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.

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

В качестве замечания можно упомянуть тот факт, что, к сожалению, приведенные в работе механизмы протекания процессов являются лишь предполагаемыми, и автором не предпринималось попыток доказать их. Однако, предложенные механизмы удовлетворительно описывают полученные экспериментальные данные. Кроме того, стоит понимать, что изучение механизма реакции представляет собой отдельную трудоемкую задачу, которая выходит за рамки данной диссертации.

Также в тексте встречается незначительное количество неточностей и опечаток.

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 исследования реакций кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов и разработки способов получения полифторированных карбоновых кислот различного строения.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Ван Сыци достойна 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), старший научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН, e-mail: spri@catalysis.ru, тел. +79030492081

«02» июня 2023 г.

Подпись Приходько С.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Казаков М.О.

ФГБУН 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