

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию Меженковой Татьяны Владимировны «Перфтор-1-фенилбензоциклоалкены и их перфторалкилпроизводные. Синтез и превращения в среде пятифтористой сурьмы», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности - органическая химия (02.00.03).

Диссертационная работа Меженковой Татьяны Владимировны является логичным и успешным продолжением научных исследований в области фторорганической химии, непрерывно осуществляемых в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НПОХ СО РАН). Представленная Меженковой Т.В. диссертационная работа посвящена исследованию методов синтеза ранее неизвестных перфторированных бензоциклоалкенов, содержащих дополнительные перфторарильный или (перфторарил)алкильные заместители, и их реакционной способности в среде пятифтористой сурьмы (SbF_5). Для изучения данная область представляется весьма важной, поскольку в литературе практически отсутствуют сведения о химических превращениях замещенных перфторбензоциклоалкенов, а известные на сегодня работы ограничиваются исследованиями реакционной способности незамещенных перфторированных бензоциклобутена, индана, тетралина и их перфторалкильных производных. Однако даже имеющиеся в литературе примеры показывают, что превращения перфторированных бензоциклоалкенов во взаимодействии с SbF_5 являются неординарными и, зачастую, приводят к нестандартным катионоидным перегруппировкам, которые способствуют перестроению углеродного скелета начального субстрата. Поскольку такие перегруппировки являются чередованием многочисленных процессов, протекающих в реакционной массе *in situ*, до сих пор остается много спорных, дискуссионных вопросов о роли SbF_5 как среды и как реагента, а также о причинно-следственных связях, приводящих к тому или иному конечному результату. В связи с этим, изменение структуры перфторбензоциклоалкенов посредством введения любого заместителя, отличного от перфторалкильного, и исследование этих объектов в реакциях в среде SbF_5 поможет дополнить теоретические знания и устранить пробелы в фундаментальных основах химии фторорганических соединений. Поскольку диссертационная работа Меженковой Т.В. преследует именно эту цель, ее научный труд имеет **высокую актуальность и значимость**.

Целью диссертационной работы является синтез перфтор-1-фенилбензоциклоалканов и их перфторалкилпроизводных с алкильными заместителями в алициклическом фрагменте, а также изучение их скелетных превращений в среде SbF_5 . Поставленная цель **своевременна**, а предлагаемые пути ее достижения являются **перспективными**. И хотя автор работы предпочел не создавать раздел «Положения, выносимые на защиту», перспективность реализованных Меженковой Т.В. исследований достаточно четко отражена в разделе «Научная новизна и практическая ценность работы» автореферата. Это в полной мере относится как к разработке методов синтеза неизвестных ранее перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов, так и к их широкому спектру химических превращений, проводимых в среде SbF_5 , в том числе к изучению новых типов катионоидных скелетных превращений.

Диссертация изложена на 312 страницах печатного текста, содержит 14 рисунков и 26 таблиц, имеется большое количество пронумерованных схем реакций. Работа состоит из введения, двух глав литературного обзора, пяти глав обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (153 источника).

Во введении Меженковой Т.В. сформулированы актуальность исследований и цель диссертационной работы, отмечена новизна и приведены собственные научные достижения.

Обзор литературных данных в диссертации Меженковой Т.В. находится в двух главах (**Глава 1, Глава 3**). Первая из них посвящена исследованиям взаимодействий полифторароматических соединений с С-электрофилами, а вторая – скелетным превращениям перфторированных бензоциклоалкенов и их гомологов под действием SbF_5 . Представленные литературные данные показывают, что указанные процессы являются сложными, многостадийными и малоизученными. Так, например, в реакциях с С-электрофилами полифторарены могут претерпевать замещение атома водорода (при наличии), атаку либо во С- F – связи, либо по связи $\text{C-Alkyl}(\text{F-Alkyl})$, а само взаимодействие может протекать как межмолекулярно, так и внутримолекулярно. Скелетные превращения полифторбензоциклоалкенов под действием SbF_5 проходят также неоднозначно: встречаются процессы расширения, сокращения или раскрытия алициклического фрагмента. Количество приведенных библиографий невелико, что дополнительно подтверждает высокую значимость и актуальность исследований Меженковой Т.В.

Глава 2 диссертационной работы Меженковой Т.В. отражает разработанные автором пути синтеза неизвестных ранее перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов. Меженковой Т.В. осуществлен синтез новых объектов путем взаимодействия бензоциклоалкенов (бензоциклобутена, индана, тетралина и др.) с пентафторбензолом в среде SbF_5 , отработаны оптимальные параметры синтезов. Уже на стадии синтеза ключевых объектов показано, что, кроме целевой реакции, в реакционной массе протекает множество конкурирующих реакций. В связи с этим автором получен широкий спектр перфторированных соединений других классов (спирты, кетоны) как результат побочных процессов, и во многих случаях выделенные смеси были разделены, а индивидуальные соединения охарактеризованы.

Наибольший интерес с точки зрения фундаментальной фторорганической химии представляют **Главы 4,5**, в которых содержатся результаты скелетных превращений перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов под действием различных реагентов: SbF_5 , $\text{I}_2\text{-SbF}_5$, $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ и HF-SbF_5 , выявлены основные закономерности протекающих процессов и их особенности:

- перфтор-1-фенилтетралин под действием SbF_5 претерпевает сокращение шестичленного алициклического кольца до пятичленного с образованием полифторированных производных индана и индена;
- перестройка углеродного скелета перфтор-1-фенилиндана в среде SbF_5 происходит с вовлечением в неё пентафторфенильной группы и приводит к образованию полифторированных производных флуорена и антрацена;
- перфтор-1-алкил-1-фенилбензоциклобутены реагируют с SbF_5 в более мягких условиях по сравнению с соответствующими 1,2-изомерами, при этом наблюдается расширение четырёхчленного цикла в пятичленный, приводящее к полифторинданам и –инденам;
- перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырёхчленного цикла наряду с расширением его в пятичленный цикл;
- в случае перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена обнаружено неизвестное для полифторароматических соединений катионоидное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла с образованием производных перфторбензо[а]азулена;
- при взаимодействии перфторированных бензоциклобутена, арил-, алкил- и диалкилбензоциклобутенов с SbF_5 в присутствии I_2 происходит раскрытие четырёхчленного цикла субстрата по связи C1-C2 , что приводит к перфтордиарилалканам или перфтор-орто-диалкилбензолам;
- в реакциях перфторированных бензоциклобутена и его алкилпроизводных с бромом или фтористым водородом в среде SbF_5 четырёхчленный цикл раскрывается по связи между

атомами углерода ароматического кольца и алициклического фрагмента с образованием *орто*-Br- или *орто*-H-перфторалкилбензолов и многое др.

В этих главах практически все результаты являются новыми и до исследований Меженковой Т.В. в литературе не описывались. Автор диссертационной работы, опираясь на известные литературные данные, объясняет образование многих новых производных из Глав 4,5 через стадии генерирования в реакционных массах соответствующих карбокатионов. В связи с этим весьма логичным в работе является **Глава 6**, в которой Меженковой Т.В. положительно заряженные структуры были получены в виде растворов солей и охарактеризованы (спектры ЯМР, строение продуктов гидролиза).

Данная глава по сути является весомым доказательством тех путей превращений перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов, протекающих в среде SbF_5 , о которых сообщает автор в предыдущих главах. Значимым достоинством диссертационной работы Меженковой Т.В. являются:

- генерирование ряда неизвестных полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов при растворении соответствующих бензоциклоалкенов в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$;
- установление уменьшения относительной устойчивости перфторбензоциклоалкен-1-ильных и перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов при переходе от бензоциклобутенильного к инданильному и тетралинильному катионам;
- выяснение, что из перфтор-1-изопропилбензоциклобутена преимущественно, а из перфтор-1-изопропилиндана исключительно образуются перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный и перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катионы, содержащие электроноакцепторную перфторизопропильную группу у катионного центра.

Глава 7 представленной работы посвящена описанию строения соединений. Меженковой Т.В. исчерпывающе представлены все использованные физико-химические методы идентификации синтезированных соединений, приведены таблицы данных спектров ЯМР ^{19}F , имеются данные РСА для 14 соединений. Все представленные аналитические сведения не вызывают сомнений.

В **Главе 8** представлена экспериментальная часть диссертационной работы Меженковой Т.В. Описание методик эксперимента является полным и достоверным. Достаточно информативной является Таблица 25 на стр. 268-277, данные которой показывают, какие из соединений были выделены и охарактеризованы в индивидуальном виде.

Выводы диссертации Меженковой Т.В. в полной мере отражают новизну и научную значимость полученных результатов.

По совокупности **Глав 2, 4-8**, в которых автор представил результаты своих исследований, можно заключить, что Меженковой Т.В. внесен значимый вклад в развитие теоретических основ органической, в том числе фторорганической, химии, а представленная диссертационная работа является **научным достижением** на основании следующих теоретических положений:

- реакционная способность перфторбензоциклоалкенов, содержащих перфторфенильный заместитель в сочетании с перфторалкильными группами, понижается при переходе от перфторбензоциклобутена к перфториндану и перфтортетралину, что согласуется с уменьшающейся в том же ряду относительной стабильностью соответствующих бензоциклоалкен-1-ильных катионов;
- выявлена зависимость строения продуктов, образованных при пентафторфенилировании перфторалкилбензоциклоалкенов, от размера алициклического фрагмента бензоциклоалкена, а также от объёма и расположения в нём перфторалкильных групп. Установлено, что пентафторфенилирование перфтор-1-этилбензоциклоалкенов приводит в случае бензоциклобутена к образованию 1,1- и 1,2-изомеров со значительным преобладанием последнего, в случае индана – 1,1- и 1,3-изомеров, а из этилтетралина получается только 1,4-изомер;

- найдены и систематически изучены неизвестные в ряду фторуглеродов скелетные превращения перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов при их взаимодействии с пятифтористой сурьмой, выявлены основные закономерности обнаруженных реакций;

- генерирован ряд неизвестных полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов из соответствующих полифторбензоциклоалкенов в растворе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$. Относительная устойчивость перфторбензоциклоалкен-1-ильных и перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов уменьшается при переходе от бензоциклобутенильного к инданильному и тетралинильному катионам.

Результаты, полученные в работе Меженковой Т.В., могут быть рекомендованы для использования в ИОХ РАН (Москва), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), ИрИОХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа), УрФУ (Екатеринбург), ИОС УрО РАН (Екатеринбург) и других научных учреждениях РФ химического профиля.

Все полученные результаты представлены в публикациях автора: в 21 статье в зарубежных и отечественных периодических изданиях, в 1 главе в коллективной монографии и в 8 тезисах на конференциях различного уровня.

Достоверность всех полученных результатов не вызывает сомнений. Личный вклад Меженковой Т.В. на всех ступенях подготовки диссертационной работы очень высокий. Содержания автореферата и диссертации соответствуют друг другу.

При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. автор не акцентировал внимание на положениях, выносимых на защиту;
2. во многих случаях на схемах, представленных и в автореферате, и в диссертации, отсутствуют указания на выходы продуктов реакции. Означает ли это, что результирующие смеси не хроматографировались?;
3. многие из синтезированных соединений выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы. Однако упоминание об этом в автореферате отсутствует, что создает после его прочтения мнение о том, что автор работы имел дело, в основном, со смесями соединений, и умоляет значение синтетического мастерства соискателя;
4. для объяснения реакционной способности и стабильности некоторых соединений и катионов автор использует квантово-химические расчеты методом MNDO (стр. 37, 54, 97 диссертационной работы). Однако в работе отсутствует упоминание о программном пакете, с помощью которого проводились расчеты. Кроме того, известно, что метод MNDO некорректно описывает структуры с открытой оболочкой. Чем обоснован выбор полуэмпирического метода MNDO для расчета параметров катионов?;
5. в представленной диссертационной работе автор попытался объяснить практически все пути химических превращений соединений, вовлеченных во взаимодействия в среде SbF_5 . С одной стороны, это квалифицирует работу положительно с теоретической точки зрения, но, с другой стороны, создается впечатление надуманности многих приведенных гипотетических механизмов реакций, в том числе, с точки зрения очередности стадий превращений. Например, на стр. 80, 81, 94, 103, 131 диссертационной работы показано, что одной из многочисленных стадий преобразования *in situ* соединений и катионов, является стадия дефторирования. Автор работы, размышляя, указывает на источники акцепторов анионов фтора – структуры стирольного типа, гипотетически образующиеся в условиях реакции. Их образование указано в квадратных скобках. При этом автор делает ссылку на свою работу, в которой, опять же по недоказанным данным, акцепторами фторид-ионов являются полизамещенный перфторстирол и перфторпропилен [ссылка [66]: Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. Перестройка углеродного скелета перфторированных 1-изопропил-, 1-метил-1-изопропил- и 1-метил-2-изопропилбензоциклобутенов под действием SbF_5 // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 6. – С. 1419-1424]. Известны ли автору примеры направленного фторирования замещенных перфторстиролов в аналогичных реакционных условиях (в среде SbF_5)?

6. в списке библиографий имеется неверно оформленная ссылка [101]. Поскольку отечественный журнал «Фторные заметки» является только электронным ресурсом, необходимо указание электронного адреса приведенной статьи;

Все приведенные замечания не умаляют достоинств работы Меженковой Т.В., поскольку представленное исследование обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и свидетельствует о значимом личном вкладе автора диссертации в фундаментальную науку (в соответствии с п. 10 «Положения о присуждении ученых степеней»). Автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение (в соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»), о чем подробно отмечалось выше.

В целом, работа Меженковой Татьяны Владимировны является законченным научным исследованием, по своему объему, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (раздел II «Положения о присуждении ученых степеней», утв. постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия за значительный теоретический вклад в развитие химии фторорганических соединений.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по научной работе

Салоутин
Виктор Иванович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22
Тел./факс: +7 (343) 374 5954
E-mail: saloutin@ios.uran.ru

10.11.2014 г.

Подпись Салоутина В.И. заверяю
Ученый секретарь, к.т.н.:



О.В. Красникова