

ОТЗЫВ

официального оппонента Василевского Сергея Францевича
на диссертационную работу Семеновой Анны Михайловны
«Синтез и свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность темы диссертации. Органические диалкилкарбонаты являются широко исследованными, востребованными, нетоксичными органическими соединениями с маркировкой «зеленые химические вещества». В то время как фторированные диалкилкарбонаты являются мало изученными соединениями, несмотря на перспективу их использования в качестве компонентов растворов электролитов химических источников тока с улучшенными характеристиками. Известные способы получения фторсодержащих диалкилкарбонатов ограничены взрывоопасными и токсичными методами. Реакции, в которые способны вступать полифторированные диалкилкарбонаты, описаны лишь в единичных публикациях. В этой связи, тема диссертационной работы Семеновой Анны Михайловны, направленной на синтез и изучение реакционной способности фторсодержащих диалкилкарбонатов, безусловно, является актуальной.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 119 страницах. Она построена традиционным способом и состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения результатов (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), заключения и списка цитируемой литературы (189 источников).

Содержание работы и ее научная новизна. В подробном литературном обзоре (Глава 1) рассмотрены как традиционные, так и современные методы получения нефторированных и фторсодержащих диалкилкарбонатов. Проанализирована реакционная способность некоторых представителей класса диалкилкарбонатов и сделан вывод о недостаточно

изученном синтетическом потенциале полифторированных диалкилкарбонатов. Именно на основании литературных данных Анной Михайловной были сделаны выводы о необходимости создания новых бесфосгенных методов синтеза полифторированных диалкилкарбонатов и исследования их синтетического потенциала, ставшие ключевыми задачами диссертационного исследования.

В Главе 2 приведены и обсуждены результаты собственных исследований Семеновой А. М. Основные усилия соискателя были направлены на разработку способов получения фторсодержащих диалкилкарбонатов и исследование их синтетического потенциала. На первом этапе в рамках поиска экологически безопасных методов синтеза целевых соединений, подробно исследована реакция переэтерификации ряда диалкилкарбонатов теломерными спиртами. Выявлены основания, обеспечивающие наибольшую конверсию и высокую селективность образования несимметричного продукта переэтерификации. Следующим шагом в развитии исследования стала разработка нового синтетического подхода к получению полифторированных диалкилкарбонатов, на основе последовательных реакций переэтерификации: сначала алкоксидов титана(IV) фторсодержащими спиртами, затем дифенилкарбонатом. Анной Михайловной в достаточной мере изучена реакционная способность фторсодержащих диалкилкарбонатов с аминами и спиртами, в том числе высокомолекулярной природы. Проведено сравнение активности фторсодержащих диалкилкарбонатов с нефторированными аналогами. Таким образом, в результате проведенных синтетических работ Семеновой А. М. разработаны новые подходы, позволившие получить на основе доступного сырья большой набор целевых производных, в том числе неизвестных ранее, и провести оценку прочности склеивания металлических пластин синтезированными в работе карбаматами.

В экспериментальной части (Глава 3) приводятся данные, необходимые для анализа полученных автором результатов и проверки их достоверности.

Высокая достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных научных экспериментальных подходов, включая спектроскопию ЯМР с использованием различных методик, ИК спектроскопию, рентгено-структурный анализ, элементный анализ, газовую хроматографию и масс-спектрометрию, а также термогравиметрические исследования.

Практическая значимость работы связана с разработкой эффективных синтетических подходов, позволяющих получать на основе доступного сырья фторсодержащие диалкилкарбонаты, карбаматы, а также карбалкоксилированные полиэтиленполиамины и поли(4-винилфенолы). Предложенные Семеновой Анной Михайловной подходы позволяют получать препаративные количества целевых соединений с выходом до 95%, без использования колоночной хроматографии. Установлена эффективность использования карбаматов, в том числе высокомолекулярных, в реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. Высокая практическая значимость работы подтверждается получением 3-х патентов РФ, наработкой фторсодержащих диалкилкарбонатов в количестве более 30 кг для потребностей российского рынка, а также актом внедрения результатов кандидатской диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в международном и отечественных журналах, 3 патента РФ на изобретения, а также 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о значительной апробации работы и высокой оценке химическим сообществом работ автора.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора, можно констатировать, что поставленные цели полностью решены, цель работы достигнута. Представленные в работе **научные положения и заключения** четко сформулированы, они являются обоснованными и полностью отражают полученные результаты.

Диссертация хорошо написана и содержит минимальное количество опечаток. Публикации полностью отражают содержание диссертации. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Замечания.

Хотя работа лишена принципиальных недостатков, но тем не менее, по ней можно сделать следующие замечания:

1. Почему взято мольное соотношение спирт : ДМК : катализатор = 1 : 0.85 : 0.15, (Схема 2.1 автореферата)? Пробовали ли провести реакцию с двойным избытком спирта, чтобы получить не смесь, а один продукт двойной переэтерификации.
2. На 12 стр. автореферата говорится, что в реакции с аминами, фторсодержащие ДАК являются более реакционноспособным и по сравнению с не фторированными ДАК (стр.12, Таблица 2.8). Это так, но, возможно, более правильно говорить, что состав продуктов зависит и от природы аминов (табл. 2.8).
3. В разделе **Перспективы дальнейшей разработки темы** говорится, что синтезированные соединения могут быть использованы в качестве компонентов электролитов для элементов питания. На каком основании делается такое предположение?

Конечно, все приведенные выше замечания носят технический или дискуссионный характер и не затрагивают существа работы. В целом, диссертация Семеновой Анны Михайловны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, вносящую существенный вклад в химию органических соединений.

На основании проведенного анализа можно констатировать, что представленная работа по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям п. 9. Положения о присуждении ученых степеней в Уральском федеральном университете, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Семенова Анна

Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия),
профессор, главный научный сотрудник
лаборатории магнитных явлений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт химической кинетики
и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХКГ СО РАН),
E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru; тел. +7 9137358984

05.06.2023

Василевский Сергей Францевич

Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН);

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Контактный телефон ИХКГ СО РАН: +7 (383) 330-91-50; E-mail: admin@kinetics.nsc.ru; адрес официального сайта: <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Подпись *С.Ф. Василевского* удостоверяю



С.Ф. Василевский
Заместитель директора
ИХКГ СО РАН
по научной работе, к.х.н.
Валиулин С.В.

6. 2023