

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Масливец Андрея Николаевича

на диссертацию Семеновой Анны Михайловны на тему:  
«Синтез и свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов»,  
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диалкилкарбонаты (ДАК), в том числе фторсодержащие диалкилкарбонаты (ФДАК), занимают важное место среди практически значимых соединений. Они активно используются как в органическом синтезе и медицинской химии, так и в материаловедении и полимерной промышленности. Органические карбонаты считаются экологически безопасными источниками электрофильного карбонила. При этом ФДАК сравнительно мало изучены, а наличие фторсодержащих заместителей приводит к существенному изменению физико-химических свойств органических карбонатов. В связи с этим, диссертация Семеновой Анны Михайловны «Синтез и свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов» безусловно является актуальной.

Диссертационная работа Семеновой А.М. состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, перечня условных обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы, включающего 189 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, приложения (акт внедрения от ООО Неохим). Работа изложена на 119 страницах, включает 35 таблиц, 11 рисунков и 53 схемы.

Введение содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертационного исследования, цели и задач работы, а также методологию и методы исследования и положениях, выносимых на защиту.

Глава 1. Аналитический обзор литературы начинается с рассмотрения общих сведений о ДАК, областях их применения, их преимуществах перед другими источниками электрофильного карбонила, приводятся данные об отличительных особенностях и перспективах ФДАК. Затем отдельно рассмотрены методы синтеза ДАК и ФДАК. Отдельный подраздел обзора литературы посвящен химическим свойствам нефторированных ДАК (реакции с O-, N-, S-, C- нуклеофилами). Отдельный подраздел обзора литературы посвящен химическим свойствам ФДАК (реакции только с N-нуклеофилами, поскольку в литературе отсутствуют примеры взаимодействия ФДАК с O-, S-, C- нуклеофилами). В конце литературного обзора приведено небольшое заключение-обобщение по химическим свойствам ДАК и ФДАК, а также обоснование востребованности проведения диссертационного исследования. Литературный обзор видится достаточно полным, рассмотрены не только научные статьи, но и патенты и книги.

Глава 2. Результаты и обсуждение состоит из трех подразделов (синтез, реакционная способность, способность отверждать эпоксидную смолу), каждый из которых разделен на несколько частей, и содержит необходимые для диссертации элементы научной новизны и практической значимости.

В разделе 2.1 Семеновой А.М. описывается разработка методов синтеза ФДАК.

Подраздел 2.1.1 посвящен синтезу ФДАК реакцией переэтерификации. Впервые описываются исследования особенностей протекания реакции трех модельных ДАК с 2,2,3,3- тетрафторпропанолом-1 и октафторпентанолом-1 в присутствии различных катализаторов. Подробно изучено влияние отгонки образующихся спиртов на конверсию ДАК. Установлено, что ДАК и образующиеся при переэтерификации спирты образуют

азеотропные смеси, что существенно осложняет процесс смещения равновесия реакции в сторону продуктов. В результате детальных физико-химических исследований данного явления автором предложены оптимальные исходные соотношения ДАК и фторированных спиртов, позволяющие получить лучшую конверсию.

Кроме того, автором работы проведено экспериментальное сравнение переэтерификации ФДАК с ДАК в аналогичных условиях. Показано, что прямая переэтерификация ДАК соответствующими спиртами обеспечивает возможность препаративного получения как нефторированных ДАК, так и ФДАК. При этом полученные нефторированные ДАК можно разделить эффективнее, по сравнению с фторсодержащими аналогами.

Подраздел 2.1.2 посвящен получению ФДАК последовательной переэтерификацией алкоксидов титана(IV). Автором предложен новый бесфосгенный подход к ФДАК на основе превращений коммерчески доступных реагентов. Исследованы реакции трех теломерных фторированных спиртов с алкоксидами титана. Установлено, что наиболее рациональным будет генерирование переэтерифицированных алкоксидов титана *in situ*. Затем полученные смешанные алкоксиды титана подвергали реакции с дифенилкарбонатом. Установлены зависимости образующихся ФДАК от состава смешанного алкоксида титана и строения алифатического спирта. Детально изучено влияние образующихся азеотропов на смещение равновесия реакций, исследовано влияние соразтворителей на эти процессы. С учетом экспериментальных данных масштабирован синтез симметричного карбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 до килограммовых количеств и наработан симметричный карбонат в количестве > 30 кг для потребностей российского рынка, что свидетельствует о большой *практической значимости* диссертационной работы. Получен акт внедрения (приложение 1).

В разделе 2.2 обсуждаются реакции ФДАК с N- и O- нуклеофилами. Этот раздел разделен на 5 частей.

В части 2.2.1 описано взаимодействие ФДАК с первичными и вторичными аминами. Исследованы как симметричные, так и не симметричные ФДАК. Кроме того, приводятся данные исследования нефторированных ДАК и сравнение их реакционной способности с ФДАК.

В этой же части приводятся результаты исследования взаимодействия с имидазолом. Автор обнаружила, что ожидаемые продукты алкилирования имидазола не образуются при использовании в реакции ФДАК.

В части 2.2.2 описано взаимодействие ДАК и ФДАК с полимерными аминами (полиэтиленполиамины (ПЭПА)). Для установления направления реакция с ПЭПА были исследованы реакции ДАК с модельными аминами (ДЭТА), содержащими первичные и вторичные аминогруппы, показано, что реагирует только первичная аминогруппа, что коррелирует с литературными данными. Исследована аналогичная реакция ФДАК с ДЭТА, установлены отличия в реакционной способности от ДАК. Исследованы реакции двух видов ПЭПА с разнообразными симметричными и несимметричными ДАК и ФДАК. Проведено сравнение реакционной способности ДАК и ФДАК. Показано, что ФДАК являются более активными в этих реакциях. Проведено подробное сравнение ИК и ЯМР спектров образующихся полимерных продуктов.

В части 2.2.3 описано взаимодействие симметричных ФДАК с диметиламиноспиртами. Подобраны условия для синтеза как симметричных, так и несимметричных продуктов.

В части 2.2.4 описано взаимодействие ДАК и ФДАК с фенолами в присутствии имидазола. Исследовано влияние заместителей в феноле и ДАК на исход реакции. Эти результаты были использованы для дизайна экспериментов в части 2.2.5.

В части 2.2.5 описано взаимодействие ДАК и ФДАК с поливинилфенолом. Проведен подбор катализатора для этого превращения, лучшие результаты были получены с имидазолом. Показано, что в результате реакции ДАК и ФДАК с поливинилфенолом происходит не только карбалкокислирование, но и сшивка полимерных цепей. Подробно обсуждаются ИК спектры и термограммы продуктов. Установлено влияние строения ДАК и ФДАК на протекание реакции, и характеристики образующихся полимерных продуктов.

В разделе 2.3 обсуждается способность синтезированных фторсодержащих карбаматов к отверждению эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что исследованные соединения могут использоваться для отверждения эпоксидных смол.

В Главе 3 – экспериментальной части диссертации приведены методики синтеза полученных соединений. Все синтезированные вещества охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (температура плавления, элементный анализ, спектроскопия ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). Наличие подробных сведений о способах синтеза и полнота характеристик свидетельствуют о надежности и достоверности полученных результатов.

В заключении приведены основные достижения автора, предложены перспективы дальнейшей разработки темы. Стоит особо отметить, что многие фторированные производные синтезированные автором представляют интерес для оценки биологической активности.

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи – разработке эффективных методов направленного синтеза соединений с заданными структурой и свойствами (на основе производных карбонила), имеющей значение для развития органической химии. Кроме того, в работе изложены предварительные новые научно обоснованные разработки (данные о способности отверждения эпоксидных смол, методики синтеза промышленно значимых ДАК и ФДАК), имеющие существенное значение для развития страны (важно для материаловедения, производства полимеров, органического синтеза, химической промышленности).

Вопросы и замечания по диссертации:

1. Таблица 2.1 (а также остальные таблицы с оптимизациями): в каких масштабах проводились реакции, как измеряли выход? Кроме того, было бы наглядно, если бы результаты по катализу описанной реакции кислотами включили бы также в таблицу 2.1.

2. С чем связана БОльшая эффективность переэтерификации ДАК 2.2 октафторпентанолом-1 в сравнении с 2,2,3,3- тетрафторпропанолом-1?

3. Рисунок 2.1 – данные исследования проводились без катализатора?

4. Лучше было использовать мольные %, а не весовые для описания составов смесей.

5. В реакции ФДАК с имидазолом не образуются продукты алкилирования имидазола, а что же образуется вместо них? Почему в реакциях нефторированных ДАК продукты алкилирования образуются, а в случае с ФДАК нет?

6. Рисунок 2.4 – к чему относится сигнал с интегральной интенсивностью 0,0489?

7. Рисунок 2.6 – стоило привести условия регистрации ИК спектра (в вазелиновом масле, тонкой пленке или КВг или что-то еще).

8. Какую роль играет триэтиламин в катализе взаимодействия ФДАК с диметиламиноспиртами?

9. Схема 2.12 и 2.13 – какие температуры были использованы? Не могло ли увеличение времени и температур проведения реакций привести к образованию предполагаемых продуктов?

10. Поскольку катализаторы LiOR, NaOR, KOR, CsOR генерировали *in situ* из производных этих щелочных металлов (*трет*-бутилат калия, хлорид цезия и прочее), не могли ли повлиять на исход исследованных реакций побочные продукты от синтеза катализаторов?

11. Как проходило масштабирование синтеза симметричного карбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1?

12. Неплохо было бы в заключении сделать обобщенную табличку или схему, где бы сравнивались свойства ДАК и ФДАК в исследованных реакциях и феноменах.

Высказанные замечания не снижают ценности проведенного исследования.

Материал изложен ясным и грамотным языком, аккуратно оформлен и проиллюстрирован достаточным количеством рисунков, схем и таблиц. Научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом, в целом обоснованные и правильные.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Материал диссертации Семеновой А.М. опубликован в 17 научных публикациях, из них 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ для размещения материалов диссертации, 3 патента РФ, 8 тезисов докладов конференций. Опубликованные работы достаточно полно отражают суть исследования.

В итоге можно сделать вывод, что представленная к защите диссертационная работа «Синтез и свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов» Семеновой Анны Михайловны по содержанию и объему проведенных исследований полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, а также требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в Уральском федеральном университете, а ее автор Семенова Анна Михайловна несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой органической химии  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Пермский государственный национальный  
исследовательский университет»,  
доктор химических наук по специальности  
1.4.3. Органическая химия,  
профессор

  
Масливец Андрей Николаевич

14 июня 2023 г.

Почтовый адрес учреждения: 614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15, ПГНИУ

Тел.: +7(912)7827895, +7(342)2-396-372

E-mail: koh2@psu.ru

