

ОТЗЫВ

официального оппонента Горностаева Леонида Михайловича
на диссертационную работу Семеновой Анны Михайловны «Синтез и свойства
фторсодержащих диалкилкарбонатов» на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационное исследование изложено на 119 страницах. Работа построена традиционно и состоит из введения, аналитического обзора литературы, результатов и обсуждения, экспериментальной части, заключения, библиографического списка из 189 наименований. Работа включает 35 таблиц, 53 схемы и 11 рисунков.

Во Введении обоснована актуальность темы и задачи исследования. Приведены сведения о научной новизне и практической значимости полученных результатов.

В диссертации и автореферате говорится о личном вкладе диссертанта. Приводятся положения, выносимые на защиту.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

В первой главе проведен аналитический обзор литературы о способах получения и свойствах диалкилкарбонатах (ДАК). Указывается, что короткоцепочные ДАК – бесцветные прозрачные легковоспламеняющиеся жидкости с приятным запахом широко используются в качестве растворителей из-за их биоразлагаемости, низкой токсичности и отличной растворимости. ДАК применяют вместо токсичных соединений – фосген, диметилсульфат. Диметилкарбонат и диэтилкарбонат широко используются для производства агрохимикатов, фармацевтических препаратов, антиоксидантов, растворителей для покрытий клеев и компонентов растворов электролитов в литий-ионных аккумуляторах. Дидодецилкарбонат (ДДЦК) перспективен в качестве смазки с высоким индексом вязкости.

Аллилкарбонаты применяются в качестве мономеров при получении органических стекол, пригодных для изготовления контактных линз.

Фторированные диалкилкарбонаты (ФДАК) перспективны для использования в современных нанотехнологиях и в электронике. Известно, что наличие атомов фтора в молекулах органических веществ существенно влияет на их физико-химические свойства. При этом фторированные диалкилкарбонаты (ФДАК) в этом плане изучены не достаточно глубоко.

ФДАК перспективны для использования в качестве литий-ионных компонентов. ФДАК используются при получении поликарбонатов, перспективны в качестве антибактериальных средств.

Далее Анной Михайловной Семеновой обстоятельно рассмотрены методы синтеза различных диалкилкарбонатов на основе фосгена и спиртов. Несколько позднее для получения ДМК начали использовать более безопасный способ на основе окиси углерода и метанола в присутствии солей меди. Интерес вызывает также каталитическое алкилирование углекислого газа спиртами.

Диссертантом рассмотрены также другие способы получения диалкилкарбонатов, имеющие скорее частный характер. Известные способы получения фторсодержащих диалкилкарбонатов основаны на использовании высокотоксичного фосгена.

Прямое фторирование ДМК, предложенное японскими учеными проводится в атмосфере азота, приводит к смеси продуктов и сопровождается выделением высокотоксичного фтороводорода.

В аналитическом обзоре литературы диссертантом подробно рассмотрены физико-химические свойства фторированных ДАК и возможности их практического использования.

В главе 2 автором представлены результаты, полученные в результате собственных исследований. Найдено, что удобными катализаторами реакций полифторалканолов с ДАК являются карбонат цезия, алкоксид цезия.

Характерно, что алкоксиды щелочных металлов оказались более эффективными, чем более удобные в работе карбонаты.

Подробно изучено влияние условий реакций на соотношение продуктов моно- и дифторированных карбонатов. В качестве катализаторов использовались карбонаты, алкоксиды щелочных металлов, гидроксид тетраметил аммония.

Химические свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов изучены на примерах их реакций с аминами, спиртами, фенолами.

Установлено, что ФДАК с двумя фторсодержащими заместителями более активны, чем монофторированные субстраты.

Характерно, что в сходных условиях нефторированные ДАК оказываются гораздо менее активными.

ФДАК с двумя фторсодержащими заместителями при карбонатной группе очень легко реагируют с первичными аминами. При этом нуклеофильному замещению подвергается лишь один фторированный фрагмент.

Амин, содержащий в своей структуре первичную и вторичную аминогруппы, реагирует с ФДАК с двумя фторсодержащими группами с участием первичной аминогруппы. Более того, N-метилпиперазин реагирует с вышеназванным субстратом с участием вторичной аминогруппы.

Аналогично протекает взаимодействие ФДАК с двумя фторсодержащими группами с дибутиламином. По-видимому, амидный фрагмент, находящийся в продукте пассивирует вхождение второй аминогруппы в первичный продукт реакции. Естественно, анилин оказался наименее активным в реакциях с фторсодержащими диалкилкарбонатами.

Структура получаемых продуктов подтверждена современными физико-химическими методами, в том числе данными ЯМР ^1H и РСА.

В продолжение исследования соискателем были изучены реакции карбалкокислирования полимерных аминов ДАК. В качестве полимерных аминов исследовались полиэтиленполиамины (ПЭПА) – высокомолекулярный (ММ 25 кДа) и низкомолекулярный (ММ 400 Да). С помощью модельных реакций ДМК с диэтилентриамином (ДЭТА) подтверждено, что конденсация протекает с участием первичных аминогрупп ДЭТА. Структура получаемых продуктов подтверждена данными ПМР и РСА. Аналогично с помощью второй модельной реакции между бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом и ДЭТА подтверждено, что и в этом случае конденсация протекает с участием первичных аминогрупп. Реакции карбалкокислирования полиэтиленполиаминов диэтилкарбонатами протекали успешно (высокая степень карбоксислирования) именно для ФДАК.

Еще одна интересная реакция протекает между симметричными фторсодержащими диалкилкарбонатами и N,N'-диметиламиноспиртами. При этом в зависимости от структуры аминспирта и фторалкилкарбоната получены карбонаты содержащие одну или две ω -диметиламиногруппы.

В реакциях поли(4-винил)фенола с различными ДАК в присутствии имидазола найдены примеры с высокой степенью карбалкокислирования. Полученные в ходе реакций ФДАК с полимерами приводят к продуктам, потенциально перспективным для использования в качестве отвердителей эпоксидных смол.

Автором исследовано отношение ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната к фенолу и 4-амилфенолу. Реакция проводилась в присутствии имидазола при кипячении с обратным холодильником в течение 6 ч. Установлено, что фенол вообще не реагирует с бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом в названных условиях, а *пара*-амилфенол образует 4-амилфенил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат с выходом 30%.

Характерно, что ДМК в присутствии имидазола не реагирует с фенолом и *para*-амилфенолом при кипячении в течение 6 ч в присутствии каталитических количеств имидазола.

В главе 3 (экспериментальная часть) описывается богатый арсенал оборудования, использованного при выполнении диссертации.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (^1H , 400 МГц, ^{19}F , 376 МГц, относительно C_6F_6). ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в интервале $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. ГХ анализ проведен с использованием хроматографа Shimadzu GC 2010PLUS. Современные хромато/масс-спектрометры использованы для идентификации получаемых продуктов. РСА проводился на дифрактометре Xcalibur 3. Следует отметить, что диссертант очень тщательно выполнил опыты по получению новых продуктов (получено более 60 новых соединений), предложены пути практического использования некоторых из них.

Заключение о проделанной диссертантом исследовании представлено Анной Михайловой Семеновой лаконично и компетентно. При этом подтверждено, что бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат необходим для современного развития отечественной промышленности.

При прочтении диссертации и автореферата можно выделить несколько замечаний, вопросов и пожеланий.

1. В автореферате на стр. 8 (предпоследний абзац) говорится, что тетраэтоксигтан оказался неэффективным катализатором переэтерификации диметилкарбоната, но весьма эффективным для переэтерификации ДЭК. В тоже время для переэтерификации ДБК наиболее эффективным оказался тетраизопропоксиэтан. Возможно, нужно использовать для этих случаев представления о стерических факторах?
2. В автореферате и диссертации указано, что целью работы является разработка новых методов синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов и выявление особенностей их реакционной способности в реакциях с N- и O-нуклеофилами, на примере аминов и спиртов.
Между тем в автореферате и диссертации (стр. 18, схема 29, стр. 64-65) рассмотрено взаимодействие бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с фенолом и пара-амилфенолом в присутствии имидазола.
3. На стр. 64 диссертации говорится, что ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбинол при кипячении в присутствии имидазола не реагирует с фенолом, но в таких же условиях бис(2,2,3,3-

тетрафторпропил)карбонат реагирует с *para*-аминофенолом, образуя 4-амилфенил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат с выходом 30%.

Может быть, следовало изменить условия проведения реакции, например заменить имидазол более активным катализатором?

4. Возможно, следовало бы провести испытания биологической активности некоторых новых полифторкарбонатов.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, диссертация Семеновой А.М. отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Диссертационная работа «Синтез и свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов» соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия: п.1 – Выделение и очистка новых соединений; п.2 – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п.7 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство», а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры биологии,
химии и экологии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Красноярский
государственный педагогический
университет им. В. П. Астафьева»
660049, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89
Тел. +7(391)217-17-29, E-mail: gornostaev@kspu.ru

13.06.2023 г.

/ Горностаев Леонид Михайлович

Подпись Горностаева Л.М. заверяю
Ученый секретарь ученого совета
КГПУ им. В.П. Астафьева
Кандидат филологических наук



/ Полуэктова Татьяна Анатольевна