СТЕНОГРАММА

Заседания диссертационного совета 24.1.192.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск 30 октября 2026 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником Лаборатории галоидных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) Комаровым Владиславом Владимировичем на тему: «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: д.х.н. Меженкова Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты:

Бургарт Янина Валерьевна – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Приходько Сергей Александрович – кандидат химических наук, заведующий отделом тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск

На заседании присутствовали 20 членов диссертационного совета из 25, в том числе:

1) Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, председатель	1.4.16.
2) Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., зам. председателя	1.4.3.
3) Патрушев Сергей Сергеевич	к.х.н., учёный секретарь	1.4.16.
4) Артемьев Александр Викторович	д.х.н., член совета	1.4.4.
5) Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., член совета	1.4.4.
6) Басова Тамара Валерьевна	д.х.н., член совета	1.4.4.
7) Борисевич София Станиславовна	д.х.н., член совета	1.4.16.
8) Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3.
9) Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., член совета	1.4.3.
10) Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
11) Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., член совета	1.4.16.
12) Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
13) Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., член совета	1.4.3.
14) Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., член совета	1.4.3.
15) Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., член совета	1.4.16.
16) Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3.
17) Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., член совета	1.4.4.
18) Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., член совета	1.4.16.
19) Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
20) Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., член совета	1.4.16.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Доброе утро, коллеги! Сегодня у нас в повестке дня две защиты на соискание учёной степени кандидата химических наук. Значит, и первая работа представлена Комаровым Владиславом Владимировичем: «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности «Органическая химия». В зале присутствует 20 члена диссертационного совета, из них 8 по профилю рассматриваемой диссертации. Кворум есть. Оба оппонента также в зале, так что мы можем приступить к работе. Сергей Сергеевич, Вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Доброе утро, уважаемые коллеги! В диссертационном деле Комарова Владислава Владимировича имеется заявление, поданное 28 июля 2026 года, копия диплома об окончании магистратуры с приложением к нему, копия справки о сдаче кандидатских экзаменов по научной специальности – органической химии, список научных трудов,

отзыв научного руководителя: доктора химических наук Меженковой Татьяны Владимировны ведущего научного сотрудника лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН, заключение организации, в которой выполнялась диссертация – НИОХ СО РАН, отзыв ведущей организации, которой выступил Иркутский институт химии имени Фаворского СО РАН, два отзыва оппонента: доктор химических наук Бургарт Янина Валерьевна и кандидат химических наук Приходько Сергей Александрович. Три отзыва на автореферат пришли и имеется проект заключения Диссовета.

Владислав Владимирович, вам слово.

Комаров Владислав Владимирович

Здравствуйте. Тема моей работы на слайде, уже председатель сообщил, поэтому не буду повторять. Флуорены, в том числе фторированные, представляют значительный интерес для органической электроники и материаловедения благодаря своей жесткой ароматической структуре. Кроме того, для ряда таких соединений показана биологическая активность, а некоторые из них уже применяются в качестве лекарственных средств. В связи с этим флуореновый остов может рассматриваться как перспективная платформа для создания новых функциональных материалов и лекарственных препаратов. Несмотря на это, полифторированные флуорены на сегодняшний день остаются сравнительно малоизученным классом соединений, а сведения об их свойствах и методах получения ограничены.

Ранее в лаборатории галоидных соединений НИОХ было обнаружено, что при взаимодействии перфторалкилбензолов с пентафторбензолом в среде пятифтористой сурьмы получаются перфтор-1,1-дифенилалканы, которые под действием пятифтористой сурьмы при 130°С циклизуются с образованием соответствующих перфтор-9-алкилфлуоренов. Представляло интерес расширить синтетические возможности этой реакции для получения труднодоступных полифторфлуоренов. В связи с этим, целью диссертационной работы является получение полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в различных положениях одной или обеих фенильных групп, и изучение возможности и закономерностей циклизации этих дифенилалканов во флуорены под действием пятифтористой сурьмы.

В рамках диссертационного исследования были поставлены следующие задачи: Во-первых, изучение реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы для получения полифтор-1,1-дифенилалканов. Во-вторых, исследование циклизации полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы. И в-третьих, оценка возможности препаративного получения полифторалкилфлуоренов в реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами без выделения промежуточных полифтордифенилалканов. Таким образом, перейдем к результатам исследования.

Показано, что взаимодействие этилбензола **145** с изомерными тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы при комнатной температуре приводит к соответствующим дифенилэтанам после обработки реакционной смеси безводным HF, а после гидролиза аналогичных реакционных смесей без предварительной обработки HF были получены дифенилэтанолы. Далее, синтезированные дифенилэтаны были вовлечены в реакцию с пятифтористой сурьмой при нагревании. Показано, что из дифенилэтана **149** с водородом в *орто*-положении под действием пятифтористой сурьмы при 50°С гладко получается

флуорен **116**, а из дифенилэтана **151** с водородом в *пара*-положении в аналогичных условиях были получены флуорен **155** наряду с тетрагидрофлуореном **156**. В отличие от этого, изомерный дифенилэтан **150** с водородом в *мета*-положении не дает продуктов циклизации даже при более высокой температуре.

Было установлено, что флуорены могут быть получены сразу из этилбензола и тетрафторбензолов без выделения промежуточных дифенилэтанов. Так, при нагревании этилбензола с *орто*-диН-тетрафторбензолом могут быть получены флуорен **116** или флуоренол **118** в зависимости от способа обработки. В реакции этилбензола с *пара*-диН-тетрафторбензолом были получены флуорен **155** наряду с тетрагидрофлуореном **156**. Это при обработке реакционной смеси HF, тогда как гидролиз аналогичной смеси приводит к флуоренолу **157** в качестве основного продукта наряду оксо- и гидрокси-тетрагидрофлуоренами **158** и **159**.

Обсудим предполагаемые механизмы образования флуоренов в изучаемых реакциях. В отдельных экспериментах было показано, что дифенилэтаны в среде пятифтористой сурьмы превращаются в дифенилэтильные катионы, которые были зафиксированы методом ЯМР. Рассмотрим, как происходит циклизация этих катионов. В случае дифенилэтильного катиона **162** с водородом в *орто*-положении циклизация сопровождается элиминированием протона из первоначально образующегося катиона **163**. Затем интермедиат **164** под действием пятифтористой сурьмы превращается во флуоренильный катион **124**, который существует в смеси до момента обработки. Гидролиз этого катиона приводит к флуоренолу, а взаимодействие с HF, к флуорену.

В свою очередь, дифенилэтильный катион **165** с водородом в *пара*-положении претерпевает циклизацию во флуоренильный катион **166**, который присоединяет анион фтора, а затем изомеризуется, давая промежуточный дигидрофлуорен **169**. Дефторирование последнего приводит к флуорену **155**, а фторирование – к тетрагидро-производному **156**.

В отличие от реакции перфторэтилбензола с *орто*-диН-тетрафторбензолом, при взаимодействии пропилбензола **172** с этим тетрафторбензолом первоначально образующийся дифенилпропан **173** в значительной степени превращается во флуорен **127** уже при комнатной температуре. Проведение реакции при нагревании приводит к полному превращению промежуточного дифенилпропана. В результате, после обработки HF был получен флуорен **127** с отличным препаративным выходом. Флуорен **127** также был получен в тех же условиях из индивидуального дифенилпропана **173**.

В реакции пропилбензола с *пара*-диН-тетрафторбензолом при комнатной температуре промежуточный дифенилпропан **176** практически полностью превращается во флуорен **177** и тетрагидрофлуорены **178** и **179**. В эксперименте с индивидуальным дифенилпропаном **176** также была получена смесь флуорена и тетрагидрофлуоренов. Из-за большой склонности к циклизации получить сам дифенилпропан **176** оказалось непростой задачей. Однако мы нашли, что это соединение получается с наибольшим выходом при уменьшении количества пятифтористой сурьмы, сокращении времени проведения реакции и добавлении гексафторбензола в качестве растворителя. При этом полная конверсия пропилбензола не достигается, а продукты циклизации все равно образуются, кроме того наряду с флуореном **177** был получен фенилфлуорен **180**.

Взаимодействие пропилбензола с *мета*-диН-тетрафторбензолом при комнатной температуре приводит к дифенилпропану **183**, который в отличие от изомеров с

водородом в *орто*- или *пара*-положении, не дает продуктов циклизации ни в этих условиях, ни при нагревании.

Показано, что дифенилпропаны в среде пятифтористой сурьмы превращаются в дифенилпропильные катионы. Однако при гидролизе этих катионов образуются не только гидроксипроизводные, как в случае дифенилэтильных катионов, но и некоторое количество соответствующих кетонов. Образование кетонов наряду с гидроксипроизводными связано с тем, что у карбокатионного центра находится объемная пентафторэтильная группа, в результате чего взаимодействие с нуклеофилом происходит не только по этому катионному центру, но и по стерически более доступному *пара*-положению катиона. Соотношение изомерных кетонов **185** примерно равное, тогда как в случае кетонов **175** преимущественно образуется изомер, у которого атом водорода направлен в сторону этильной группы, что выгоднее по стерическим соображениям.

Итак, мы рассмотрели реакции перфторированных этил- и пропилбензолов с тетрафторбензолами. Теперь перейдем к аналогичным реакциям *пара*-Н-алкилбензолов. Показано, что при взаимодействии этилбензола **195** с *орто*-диН-тетрафторбензолом при комнатной температуре получается дифенилэтан **196** в качестве основного продукта наряду с небольшим количеством флуорена **155**. В этой реакции при нагревании была получена смесь флуорена **155** и флуорена **198** с существенным преобладанием первого. Такой же результат был получен при нагревании индивидуального дифенилэтана **196** с пятифтористой сурьмой. Таким образом, в данном случае циклизация происходит не только с элиминированием протона, хотя это и остается основным направлением реакции, но и также с участием другого *орто*-положения, связанного с атомом фтора.

В реакции этилбензола **195** с *пара*-диН-тетрафторбензолом образующийся дифенилэтан **199** тоже частично циклизуется уже при комнатной температуре с образованием флуоренов **200** и **201**. Длительное выдерживание этилбензола с тетрафторбензолом привело к смеси флуорена **200**, дигидрофлуоренов **202** и **203**, а также тетрагидрофлуорена **204**. Следует обратить внимание, что при рассмотрении реакций дифенилалканов, дигидрофлуорены рассматривались как интермедиаты, а в данном случае нам впервые удалось их зафиксировать и выделить в качестве продуктов. К нашему удивлению, оказалось, что флуорен **200** может быть получен в отсутствие других продуктов при гидролизе реакционной смеси без предварительной обработки HF. Мы полагаем, что образующиеся в ходе гидролиза оксо-производные дигидро- и тетрагидрофлуоренов деградируют, и как следствие, реакционная смесь получается сильно осмоленной и содержит в основном флуорен **200**, который был выделен с препаративным выходом в 40%. Таким образом, данная реакция является удобным способом получения этого флуорена.

При взаимодействии этилбензола **195** с *мета*-диН-тетрафторбензолом был получен дифенилэтан **205**, который не циклизуется при комнатной температуре. Однако при нагревании, в отличие от других рассмотренных в работе дифенилалканов с водородом в *мета*-положении, он превращается во флуорены. При 50° в основном получаются дигидрофлуорены **208** и **209**, тогда как проведение реакции при 90° позволяет получить флуорен **206** и бифлуорен **207** в качестве основных продуктов. Во всех случаях выходы весьма низкие из-за сильного осмоления реакционных смесей. Отметим, что в литературе отсутствуют данные об образовании подобных бифлуоренов в реакциях с участием пятифтористой сурьмы.

Как уже отмечалось выше, дифенилпропаны циклизуются легче чем дифенилэтаны. Поэтому приступая к изучению реакций *пара*-Н-пропилбензола **221** с тетрафторбензолами, мы не ставили перед собой задачу получения и выделения промежуточных дифенилпропанов, а сразу проводили реакции в условиях, способствующих их циклизации во флуорены. Показано, что при взаимодействии как с *орто*-, так и с *пара*-диН-тетрафторбензолами флуорены получаются уже при комнатной температуре, при этом полная конверсия пропилбензола **221** не достигается даже при нагревании, что особенно заметно на реакциях с *пара*-диН-тетрафторбензолом, где конверсия субстрата не превышала 50%. При этом образующиеся флуорены **177** и **224** в условиях реакции довольно легко взаимодействуют с фактическим избытком тетрафторбензола, давая фенилфлуорены **223** и **225**.

Отдельный интерес представляло рассмотреть в качестве субстратов некоторые циклические аналоги алкилбензолов, которые в реакциях с тетрафторбензолами могли бы давать полициклические системы, содержащие флуореновый фрагмент. Наиболее близким к алкилбензолам можно считать тетралин **228**, содержащий наименее напряженный алифатический цикл. Показано, что тетралин **228** реагирует с *орто*-диН-тетрафторбензолом при комнатной температуре с образованием фенилтетралина **229**. В этой реакции при нагревании получается флуорантен **230** – продукт циклизации промежуточного фенилтетралина. Из фенилтетралина **229** был генерирован фенилтетралинильный катион **260**, который при комнатной температуре с течением времени превращался во флуорантенильный катион **261**, и это нам удалось наблюдать по ЯМР ^{19}F. Гидролиз катиона **261** привел к флуорантенолу **231**.

Аналогичным образом из этилтетралина **232** и *орто*-диН-тетрафторбензола при нагревании был получен этилфуорантен **233** в виде смеси двух диастереомеров с *цис*- и *транс*-расположением третичных атомов фтора. В отличие от тетралинов, при использовании в качестве субстрата индана **235** с алициклом меньшего размера не было обнаружено продуктов, содержащих флуореновый фрагмент.

Возвращаясь к теме катионов отметим, что в изучаемых нами реакциях флуорены в среде пятифтористой сурьмы и до момента обработки реакционных смесей существуют в виде флуоренильных катионов. Ряд ранее неизвестных флуоренильных катионов был генерирован нами из индивидуальных предшественников. Также, из бифлуорена **207** также был генерирован дикатион **259**. Строение катионов было установлено на основании данных ЯМР и подтверждено строением продуктов их гидролиза.

Рассмотрим некоторые общие закономерности спектров ЯМР ^{19}F катионов на примере флуоренильного катиона **252**. Сигналы атомов фтора катиона **252** смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами нейтрального предшественника **155**, причем наибольшее смещение претерпевают сигналы атомов фтора, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях относительно катионного центра, что свидетельствует об их значительной вовлеченности в процесс распределения заряда. Также, константа между атомами фтора в зарядовых положениях значительно увеличена по сравнению с аналогичной константой в предшественнике. В свою очередь двукратное увеличение константы между CF_3-группой и ближайшими атомами фтора флуоренового остова связано с их сближением в прос*транс*тве благодаря плоской геометрии катиона.

При установлении строения некоторых 9-фенилфлуоренов, мы наблюдали сильное уширение сигналов в спектрах ЯМР. Так, в случае флуорена **201**, в спектре ЯМР ^{19}F при комнатной температуре сигнал CF_3-группы, а также сигналы *орто*- и *мета*-атомов фтора

фенильной группы значительно уширены, что связано с затрудненным вращением этих групп. Варьирование температуры при записи спектров показало типичную картину уширения/слияния сигналов. При низкой температуре, когда вращение обеих групп заморожено и молекула находится в конформации, изображенной на слайде, атомы о и о', м и м' становятся попарно неэквивалентными, так же как и атомы CF_3-группы. В результате, в спектре ЯМР мы наблюдаем четыре отдельных сигнала от фенильной группы и два сигнала, соответствующие CF_3-группе.

Все новые соединения были выделены в индивидуальном виде. Состав и строение соединений были установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C, ^{19}F и ^{1}H. В отдельных случаях, как например, для установления положений связывания флуореновых фрагментов в бифлуорене **207** или для определения *цис-/транс*-конфигурации изомеров флуорантена **233** применялись методы двумерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, по результатам диссертационного исследования могут быть сделаны следующие выводы.

Во-первых, показано, что взаимодействие полифторированных этил- и пропилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы приводит к образованию соответствующих 1,1-дифенилалканов, которые под действием пятифтористой сурьмы претерпевают внутримолекулярную циклизацию с формированием 9-алкилфлуоренов. Выявлены основные закономерности протекания данных превращений.

Установлено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атом водорода в *орто*-положении, циклизуются во флуорены по пути внутримолекулярного замещения атома водорода. В случае дифенилалканов с атомом водорода в *пара*-положении циклизация происходит через промежуточное образование дигидрофлуоренов, а дальнейшие процессы дефторирования и фторирования приводят к смеси флуорена и тетрагидрофлуорена. Промежуточные дигидрофлуорены были зафиксированы и выделены в реакциях (2,3,5,6-тетрафторфенил)-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана и бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана.

Найдено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атомы водорода в *орто*- или *пара*-положениях, претерпевают циклизацию во флуорены в более мягких условиях по сравнению с их перфторированными аналогами, тогда как наличие атома водорода в *мета*-положении существенно снижает склонность субстратов к данному превращению. Установлено, что полифтор-1,1-дифенилпропаны характеризуются более высокой реакционной способностью в реакции циклизации по сравнению с соответствующими полифтор-1,1-дифенилэтанами.

Обнаружено, что при взаимодействии (2,3,5,6-тетрафторфенил)-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана с пятифтористой сурьмой может быть получен полифторированный 9,9'-диметил-2,3'-бифлуорен, что является первым примером образования соединений с бифлуореновым остовом в SbF_5-катализируемых реакциях.

Продемонстрирована возможность препаративного получения полифторированных флуоренов в реакциях полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами без выделения промежуточных полифтор-1,1-дифенилалканов.

Установлено, что взаимодействие перфтортетралина и перфтор-1-этилтетралина с 1,2,3,4-тетрафторбензолом в среде пятифтористой сурьмы приводит к образованию 1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантенов, содержащих структурный фрагмент флуорена.

Продемонстрировано образование из соответствующих предшественников полифторированных 1,1-дифенилалкильных и 9-метилфлуоренильных катионов – ключевых интермедиатов реакции циклизации. Благодарю за внимание!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо! Так, вопросы, пожалуйста… Ну давайте я тогда начну. Вот Вы сказали, что целью синтеза этих соединений в конечном итоге является возможное применение их в медицинской химии, материаловедении и так далее. А что Вы можете сказать о их реакционной способности, вот этих полученных уже продуктов? Какие возможности селективной функционализации у них есть?

Комаров Владислав Владимирович

Да, спасибо за вопрос. Нами уже были получены некоторые предварительные данные, например, в случае флуорена **200** могут быть селективно замещены атомы фтора во втором и седьмом положениях в реакциях нуклеофильного замещения. Также было показано, что флуорен **200** может быть легко иодирован по положениям 3 и 6, занятыми атомами водорода, в реакции с олеумом и иодом.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, вы на этом соединении, да, в основном были сосредоточены?

Комаров Владислав Владимирович

Да, перфорированный метилфлуорен, у него нуклеофильно-подвижные атомы фтора второй, седьмой, третий и шестой. В принципе, можно селективно попробовать найти условия функционализации.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, у вас тут проведены несколько значений, часть в скобках, часть не в скобках. Расшифруйте для Диссовета что значит?

Комаров Владислав Владимирович

Да. Здесь на слайде приведены выходы продуктов, рассчитанные по данным ГЖХ либо ЯМР ^{19}F с количественным стандартом. А в скобках приведены препаративные выходы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Да-да, запись идет.

Член диссертационного совета – д.х.н. Борисевич София Станиславовна

У меня вопрос по соединениям **202** и **203**. Вот у вас только что вы показывали. Как вы доказывали, что они выглядят именно так: **202** и **203**? Вот расположение двойных связей, которые у вас указано, красным цветом.

Комаров Владислав Владимирович

Понял.

Член диссертационного совета – д.х.н. Борисевич София Станиславовна

Да. Вот как это было доказано?

Комаров Владислав Владимирович

Соединения **202** и **203** были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы набором спектральных исследований, в частности, ЯМР ^{19}F, ^{13}C, и ^{1}H.

Член диссертационного совета – д.х.н. Борисевич София Станиславовна

То есть на **202** и на **203** есть два отдельных спектра, которые различаются, так?

Комаров Владислав Владимирович

Есть отдельные спектры, да. Более того, записаны HMBC, HSQC для отнесения сигналов в спектрах ^{13}C.

Член диссертационного совета – д.х.н. Борисевич София Станиславовна

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ольга Ивановна, остался вопрос? Так, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Владислав Владимирович, у меня пару вопросов к Вам. Покажите, пожалуйста, слайд номер 21. А вот спасибо. Вот у вас в спектре, который приведён к верхнему левому углу, вы приписываете уширение сигнала от CF_3 и второй группы *орто-орто*, *мета-мета* заторможенному вращению, правильно?

Комаров Владислав Владимирович

Верно.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

То есть, в ЯМР такие случаи известны, достаточно много, но вопрос такой: а с какими частотами? Неужели она вращается так медленно? Дело в том, что вот в других типах частиц, ну, допустим, в анион-радикалах или катион-радикалах в ЭПР-е, там тоже подобные эффекты уширений проявляются довольно часто, но это огромные частоты. Вы не интересовались, а с какими частотами она хотя бы вращается?

Комаров Владислав Владимирович

Частота вращения зависит от температуры, в первую очередь. Но показано, что барьер вращения порядка 10–13 килокалорий на моль.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Больших калорий, то есть большие барьеры, из-за этого. А у вас спектр это в режиме быстрого обмена, скорее всего, ну или промежуточного или близкий к промежуточному. А медленный не пытались получить, то есть остановить вообще?

Комаров Владислав Владимирович

Ну, смотрите, справа приведены – мы понизили температуру. При минус пятидесяти вращение уже заморожено.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Всё, спасибо. Просто мелкий, не видно. Спасибо большое. И ещё второй вопрос. Значит, вот у вас… Какие всё-таки положения-то Вы защищаете? Потому что так, как у Вас приведено в автореферате, ну это не положения. То есть, концепции-то, какие концепции научные Вы защищаете? Что вы защищаете?

Комаров Владислав Владимирович

В первую очередь я защищаю экспериментальные результаты.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Это не положения. Положения в чем?

Комаров Владислав Владимирович

Если таким образом, то положения, в общем-то, будут очень сильно согласовываться с моими выводами.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Ну конечно, конечно, в общих чертах положения всегда так и формулируются. Защищается, что одно соединение реагирует с другим, приводя к третьему. То есть в общем. Но вот это то, что вы сформулировали, на мой взгляд, ну, это не положение, это просто какие-то результаты и всё. Всё, пожалуй. У меня вопросов больше нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ещё вопросы? Да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Последний слайд с выводами покажите, пожалуйста. Седьмой вывод: продемонстрировано образование из соответствующих предшественников катионов ключевых интермедиатов реакции циклизации. А интермедиаты ключевые не названы. То есть из вывода непонятно, что является ключевым интермедиатом.

Комаров Владислав Владимирович

Ну, именно полифторированные дифенилалкильные и флуоренильные катионы являются ключевыми интермедиатами.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

А! Образование ИЗ соответствующих. Предшественники не названы. Вот теперь я понял. То есть пожелание сформулировать более чётко – я понял, ключевые интермедиаты это катионы.

Комаров Владислав Владимирович

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

И они были охарактеризованы методом ЯМР ^{19}F и, возможно, ещё ^{1}H и так далее?

Комаров Владислав Владимирович

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

А разве вот то, что именно интермедиаты, то, что именно катионы среди пятифтористой сурьмы были охарактеризованы, это не является важным планом, вообще говоря? Вот со стороны глядя на доклад, я так подумал, что это, наверное, весомый вклад, когда интермедиаты катионные характеризуют. Обычно рисуют в скобочках ну и всё. У вас всё охарактеризовано. Как вы считаете сами?

Комаров Владислав Владимирович

Ну да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Вот мне кажется, можно было этот вывод усилить и это именно и написать: что они были выделены, ну не выделены там, а в реакционной среде, тем не менее доказаны их структуры. Верно?

Комаров Владислав Владимирович

Я поскромничал.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Вот это и ощущается. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, давайте вернёмся к "поскромничал". Значит, вот эта работа началась с того, что были найдены эти процессы когда-то давно. И далее вы это расширили, углубили, увидели много нового. Не могли бы вы коротко сформулировать, что вот было нового и неожиданного в том, что вы нашли, по сравнению с тем, что вот – была первая реакция на втором слайде.

Комаров Владислав Владимирович

Важным достижением этой работы является факт того, что мы зафиксировали промежуточные дигидрофлуорены. Раньше они только подразумевались и рисовались в предполагаемых механизмах реакции, но никогда нам не удавалось их фиксировать и выделить в качестве продуктов. А при введении атомов водорода в субстраты, они начали получаться, и удалось их выделить, и таким образом доказать предполагаемый ранее механизм.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А в чём состоит роль этих атомов водорода? То есть почему это удалось, а раньше не получалось.

Комаров Владислав Владимирович

Это, на самом деле, очень хороший вопрос. Точного ответа у нас на него нет. Почему именно при введении атомов водорода дигидрофлуорены не претерпевают на ряде примеров достаточно глубокие превращения с образованием флуоренов. Это вопрос дальнейших исследований.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так вот на этом же слайде у вас сумма значений содержания веществ в реакционной смеси, она значительно ниже 100% в обоих случаях. Что остальное? Неполная конверсия? Ну, вы говорили про неполную конверсию, но насколько она неполная? Есть ли что-то то, что вы не видите? Смола?

Комаров Владислав Владимирович

В случае эксперимента при 50° конверсия была действительно неполная, осталось примерно 14% исходного дифенилэтана. В реакции при 90° конверсия была полная. Но в обоих случаях имело место значительное смоление реакционных смесей. Более того, хочу отметить, что это не проценты содержания в реакционной смеси, а по сути своей теоретически рассчитанные выходы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Это понятно. Да. В любом случае их сумма не 100% поэтому и вопрос. А вот соединение **207** – это уже продукт такой, в сторону олигомеризации. Там может быть что-то более длинное и такое же полезное образовываться? Ну, принципиально, потенциально полезное.

Комаров Владислав Владимирович

Вполне возможно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

То есть вы это не фиксировали, не смотрели высокомолекулярные продукты? Олигомерные, не высокомолекулярные.

Комаров Владислав Владимирович

Ну, других продуктов нам не удалось выделить.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ещё вопрос.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Ну, например, вот этот слайд, или можно даже четырнадцатый. Вот здесь показан… Пятнадцатый слайд: вот, например, продукт последний… вот где продукт условно межмолекулярного C–C coupling'a между двумя C–F связями, да? И, например, предыдущий слайд? Четырнадцатый. Здесь вот продукт **200** есть, тут есть вот

внутримолекулярный C–C coupling, да, условно, между двумя C–F связями. Можете как-то объяснить, каким образом происходит?

Комаров Владислав Владимирович

Вы имеете в виду продукт **201**?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, **200**, неважно. То есть как происходит вращение **199** в **200**?

Комаров Владислав Владимирович

Давайте вернёмся к механизму. Я его освещал. В случае образования флуорена **200** механизм по сути своей такой же, как и для циклизации дифенилэтана с одним водородом в *пара*-положении. То есть дифенилэтан в среде пятифтористой превращается в соответствующий дифенилэтильный катион. Затем имеет место конротаторная электроциклизация с образованием C–C связи. А последующие процессы…

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Да, понятно. Тогда такой общий вопрос, так сказать, для тех, кто не знаком с этой химией, кажется немножко необычным. Полностью этому верю, но просто любопытно, каким образом происходит у Вас стабилизация карбанионных центров, когда при карбанионном, уже секстетном углероде, да, при карбанионном центре у вас три акцептора мощных. Это что – гиперконъюгация каких-то неподеленных пар атомов фтора с вакантной орбиталью?

Комаров Владислав Владимирович

Понял. Эти катионы – дифенилэтильные, они по сути своей являются катионами бензильного типа.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Нет, это я понимаю, но тут такие мощные акцепторы.

Комаров Владислав Владимирович

Ну, как акцепторы… в *орто*- и *пара*-положениях фенильных групп находятся атомы фтора, которые, как известно, участвуют в распределении заряда по положительному мезомерному эффекту.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Понятно, то есть у вас тут неподеленные пары атомов фтора как-то стабилизируют. Ну понятно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Еще есть вопросы? Скажите, а можно использовать, допустим, другую кислоту Льюиса, не SbF_5?

Комаров Владислав Владимирович

Возможно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

И что получается?

Комаров Владислав Владимирович

Мы это не исследовали, не ставили целью. Другая проблема может возникнуть при использовании других кислот Льюиса. Из фторидов, пятифтористая сурьма – наиболее сильная кислота Льюиса и она жидкая, что хорошо для наших реакций, для гомогенности. Известно, что реакции полифторированных алкилбензолов с пентафторбензолом протекали, было показано, под действием алюминия хлористого. Но тут имеются проблемы такие, что, во-первых, реакция алкилирования проходила не до конца и имел место обмен атома фтора на хлор в бензильном положении, а также в *орто-* и *пара-* положениях субстрата и продуктов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А эфирату трехфтористого бора не хватит кислотности? Ну или просто BF_3?

Комаров Владислав Владимирович

BF_3 как таковой, у него сродство ко фторид-аниону намного ниже, чем у пятифтористой сурьмы, а будучи эфиратом…

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Не ну эфират-то понятно не будет работать. Еще вопросы есть? Ну наверное достаточно, всё, спасибо! Следующее у нас выступление научного руководителя – Меженкова Татьяна Владимировна, доктор химических наук, в.н.с. лаборатории галоидных соединений нашего Института.

Научный руководитель – д.х.н. Меженкова Татьяна Владимировна

Добрый день! Ну, Владислав появился в лаборатории будучи студентом второго курса и выполняя курсовые, дипломную, магистерские работы, создал себе сразу значительный задел для кандидатской диссертации. Ну, во время обучения в аспирантуре выполнен, конечно, большой объём экспериментальной работы. Значительные усилия потребовались для выделения индивидуальных соединений из смеси, установления строения, интерпретации спектральных данных. Владислав владеет отлично всеми необходимыми компетенциями и навыками в этой области. Он очень хорошо работает с литературой, постоянно расширяет свой кругозор не только вот в своей области, но и в смежных науках. По материалам диссертации опубликовано семь статей. Две из них вышли недавно, после уже представления диссертации в защите, поэтому они не фигурируют в списке работ по теме. Кроме того, он является соавтором ещё четырёх статей по другим тематикам лаборатории. Его отличает исключительная целеустремлённость и организованность, что, в общем, позволяет ему много успевать. Но вот мне лично больше всего импонирует его увлечённость и большой интерес к проводимым исследованиям. Он не только стремится разобраться во всех тонкостях протекания реакции, но и тоже постоянно ищет какие-то полезные свойства своих соединений в плане дальнейших

приложений. Перед нами сложившийся научный сотрудник, квалифицированный, энергичный, инициативный, самостоятельный, способный ставить и решать научные задачи. Представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата наук. Спасибо за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо! Сергей Сергеевич, Вам слово я предоставляю для оглашения документов, поступивших в адрес Диссовета.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Коллеги начнём. Начнём с заключения организации, в которой была выполнена диссертационная работа – это наш Институт, Новосибирский институт органической химии СО РАН. Диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» выполнена в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН. Соискатель Комаров Владислав Владимирович работает в НИОХ СО РАН с июля 2018 года, с сентября 2022 года по настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника лаборатории галоидных соединений. В 2021 году Комаров Владислав Владимирович окончил Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук по специальности 04.04.01 «Химия».

С 1 сентября 2022 года зачислен на обучение в очную аспирантуру НИОХ СО РАН по научной специальности 1.4.3 «Органическая химия», приказ о зачислении № 34-асп от 16 августа 2022 года. Тема диссертационной работы утверждена на заседании Учёного Совета НИОХ СО РАН, протокол № 6 от 20 октября 2022 года. Далее, справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в НИОХ СО РАН в 2026 году. Научный руководитель – доктор химических наук Меженкова Татьяна Владимировна, в.н.с. лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН. Отзыв рецензента, кандидата химических наук, заведующего отделом тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН, Приходько Сергея Александровича на диссертацию – положительный. По итогам обсуждения принято следующее заключение: диссертационная работа Комарова Владислава Владимировича посвящена синтезу полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в различных положениях одной или обеих фенильных групп, и изучению возможности и закономерностей циклизации этих дифенилалканов во флуорены под действием пятифтористой сурьмы. В работе рассмотрены реакции ряда полифторалкилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы, приводящие к соответствующим 1,1-дифенилалканам. Были показаны различия в реакционных способностях полифторированных 1,1-дифенилалканов при их циклизации во флуорены. Установлены закономерности этих превращений, установлено строение новых соединений и детально рассмотрены особенности их ЯМР спектров. На основе проведённых исследований предложены эффективные методы получения полифторированных 1,1-дифенилалканов и полифтор-9-алкилфлуоренов. Актуальность работы, её научная новизна и теоретическая значимость сомнений не вызывают. Для выполнения работы использовались классические методы органического синтеза, выделение и очистка полученных соединений осуществлялась методами экстракции,

перегонки, сублимации, хроматографии и перекристаллизации. Для установления состава и строения новых соединений использовались физико-химические методы исследования: спектроскопия ЯМР ^{19}F, ^{1}H и ^{13}C, двумерная корреляционная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ.

Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и воспроизводимостью их результатов, а также использованием современных физико-химических методов для анализа состава реакционных смесей и установления строения новых соединений. Для известных соединений физико-химические характеристики совпадают с литературными.

По теме диссертационной работы на момент составления заключения опубликовано пять статей в рецензированных научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также семь тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. Во всех публикациях вклад, внесённый соискателем в химическую часть исследования, то есть выполнение экспериментальной части, обсуждение результатов химического эксперимента и установление строения полученных соединений, а также подготовка материалов к публикации – является основным.

Представленные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Соискателем осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение всех химических экспериментов, хроматографическое разделение реакционных смесей, выявление новых индивидуальных соединений, а также установление строения веществ с использованием физико-химических данных. Автором внесён существенный вклад в формирование общего направления работы и подготовку научных публикаций по теме исследований.

Соискатель осуществлял подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Владислав Владимирович является исполнителем бюджетных проектов по приоритетным направлениям фундаментальных и поисковых научных исследований, а также проектов РНФ. Во время выполнения диссертационной работы Владислав Владимирович проявил себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. В период обучения в аспирантуре выступал в качестве научного руководителя курсовой работы по органической химии студента второго курса ФЕН НГУ.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 Органическая химия в областях исследования: выделение и очистка новых соединений, открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, развитие функциональных путей синтеза сложных молекул. И далее, факт соответствия диссертации критериям, установленным в соответствии с Федеральным законом о науке и государственной научно-технической политике, – соответствует. Диссертационная работа «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» Комарова Владислава Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия. Заключение принято на заседании Объединённого научного семинара НИОХ СО РАН. На заседании присутствовало 24 члена семинара, в том числе 15 кандидатов и 8 докторов наук. Заключение подписано председателем Семинара: заместителем директора по научной

работе Морозовым Денисом Александровичем, секретарём семинара: старшим научным сотрудником лаборатории гетероциклических соединений Оськиной Ириной Александровной 18 июня 2026 года и заключение утверждено временно исполняющим обязанности директора НИОХ СО РАН – доктором физико-математических наук, профессором Багрянской Еленой Григорьевной, 24 июня 2026 года.

Следующий документ – это у нас отзыв ведущей организации, которой выступил Иркутский институт химии имени Фаворского, сокращённо ИрИХ СО РАН. Так.

Актуальность исследования: разработка новых методов получения фторорганических соединений и изучение закономерностей их реакционной способности является важными задачами современной органической химии. Наличие атомов фтора в органической молекуле существенно влияет на её электронное строение и характер химических превращений. Особый интерес представляют реакции полифторированных ароматических соединений, протекающие с изменением углеродного скелета и позволяющие получать структуры, труднодоступные традиционными синтетическими методами.

В этом отношении исследование катионоидных превращений полифторароматических субстратов под действием кислот Льюиса имеет как фундаментальное, так и синтетическое значение. Вместе с тем методы синтеза полифторированных флуоренов значительно менее разнообразны, чем подходы к получению их нефторированных аналогов. Известные способы построения полифторированного флуоренового остова нередко характеризуются ограниченным набором исходных соединений, жесткими условиями проведения реакций и образованием побочных продуктов. Поэтому поиск новых подходов к получению таких соединений и установление факторов, определяющих селективность их образования, являются актуальными задачами.

Диссертационная работа Комарова Владислава Владимировича посвящена получению полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атомы водорода в различных положениях ароматических фрагментов, и изучению их циклизации в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы. Выбранный подход позволяет не только расширить круг доступных полифторированных полициклических соединений, но и установить влияние положения атомов водорода и строения полифторалкильного заместителя на протекание катионоидной циклизации. Таким образом, тема диссертации является актуальной и соответствует современным направлениям развития органической химии фтора. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость сомнений не вызывает. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 101 схему, 24 рисунка и 3 таблицы. Работа состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 144 источника. Далее идёт детальный анализ каждой части диссертационной работы. Работа имеет логичную структуру, изложение результатов последовательно отражает переход от исследования отдельных реакций и установления общих закономерностей образования полифторированных соединений с флуореновым остовом. Диссертация производит хорошее впечатление и является законченным, хорошо оформленным исследованием. Полученные в диссертационной работе результаты можно рекомендовать к использованию в Институте химической кинетики и горения, Институте катализа, Институте органического синтеза имени Постовского УРО РАН, Иркутском институте химии имени Фаворского и в других научных организациях химического

профиля. Результаты работы в полной мере представлены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, а также 7 тезисах докладов в материалах международных и всероссийских конференций. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и положениям, представленным на защиту. Хотя работа лишена принципиальных недостатков и очень хорошо выверена, тем не менее, по ней есть следующие вопросы и замечания.

Первое, терминология, характеризующая участие SbF_5, нуждается в уточнении. В работе наряду с выражениями «в среде пятифтористой сурьмы» и «в присутствии пятифтористой сурьмы» используется определение «SbF_5-катализируемые реакции», в частности при обсуждении образования бифлуорена **207**. Между тем для ряда опытов указано использование пяти эквивалентов SbF_5 на один эквивалент субстрата. Установлена ли возможность проведения ключевых реакций с каталитическим количеством SbF_5?

Далее второй вопрос: Представление синтетических результатов выиграло бы от сводного сопоставления аналитических и препаративных выходов. На странице 36 специально указано, что в схемах приводятся выходы, определенные методами ГЖХ или ЯМР ^{19}F с внутренним количественным стандартом, тогда как препаративные выходы приведены в экспериментальной части. Такое изложение требует постоянного сопоставления разных разделов. Было бы полезно объединить для ключевых синтезов сведения о конверсии, аналитическом и препаративном выходах, составе побочных продуктов и способе выделения. Это особенно важно для реакций с неполной конверсией или значительным осмолением.

При оценке селективности необходимо более последовательно учитывать влияние заключительной обработки реакционной смеси. Автор показывает, что обработка HF-пиридин и прямой гидролиз приводят к различным наборам выделяемых соединений. Особенно показателен синтез флуорена **200**: его выделение после прямого гидролиза связывается с предполагаемой деградацией гидрокси и оксопроизводных побочных продуктов, сопровождающейся осмолением. В связи с этим желательно отчетливее разделить селективность образования продукта в среде SbF_5 и селективность его последующего выделения. Какими данными подтверждается предложенное объяснение исчезновения соединений **202–204** при гидролитической обработке?

Четвёртое. Механизм образования бифлуорена **207** требует дополнительного обоснования. Получение этого соединения является интересным результатом работы. Вместе с тем предложенный путь через взаимодействие катиона **219**, генерируемого из дигидрофлуорена **208**, с флуореном **206** сформулирован как предположение. Проверялось ли образование бифлуорена **207** в отдельном опыте из смеси соединений **208** и **206**? Какие результаты позволяют объяснить наблюдаемую региоселективность межмолекулярного сочетания и отличить предложенный путь от иных возможных механизмов?

Пятое. Недостаточно подробно раскрыта роль пятифтористой сурьмы в процессах фторирования и дефторирования промежуточных дигидрофлуоренов. В предложенных схемах образование ароматических флуоренов и тетрагидрофлуоренов объясняется конкурирующими превращениями соответствующих дигидропроизводных. Возникает вопрос: каков источник и акцептор фтора в этих процессах и предполагается ли изменение степени окисления сурьмы? Какие наблюдения позволяют разграничить непосредственное участие SbF_5 в этих превращениях и возможный межмолекулярный перенос фтора между органическими компонентами реакционной смеси?

И последнее, шестое. Практическую значимость полученных соединений целесообразно отчетливее отделить от перспектив их дальнейшего применения. Разработанные препаративные методы, включая получение перфтор-9-этилфлуорена **127** с препаративным выходом 88%, убедительно подтверждают синтетическую значимость исследования. Вместе с тем возможное использование полученных соединений для разработки полупроводниковых материалов обозначено как перспектива. Желательно уточнить, какие конкретные структурные особенности синтезированных флуоренов определяют интерес к ним в этом направлении и какие исследования необходимы для проверки такой возможности.

В заключение: Диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1- дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» является научно-квалификационной работой, в которой решена задача исследования реакций полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы для получения полифтор-1,1-дифенилалканов с дальнейшей циклизацией в полифтор-9-алкилфлуорены, в том числе, и как препаративного метода без выделения промежуточных полифтор-1,1-дифенилалканов. По новизне, актуальности, практической и научной значимости результатов диссертационная работа Комарова Владислава Владимировича соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пунктах 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор Комаров Владислав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук, заведующим лабораторией элементорганических соединений ИрИХ СО РАН Москаликом Михаилом Юрьевичем, обсужден и одобрен на лабораторном семинаре ИрИХ СО РАН (протокол № 3 от 9 октября 2026 года).

Отзыв ведущей организации подписан Михаилом Юрьевичем 9 октября 2026 года (подпись Михаила Юрьевича заверена учёным секретарём Трофимовой Н.Н.) и утверждён директором Иркутского института химии имени Фаворского СО РАН, доктором химических наук Ивановым Андреем Викторовичем.

В Диссовет поступило три отзыва на автореферат диссертации. Все отзывы с высокой оценкой работы, и замечания я сейчас зачитаю. По всем отзывам. Так, первый отзыв от научного сотрудника лаборатории молекулярной иммунологии НИИ фундаментальной и клинической иммунологии, кандидата биологических наук Назарова Кирилла Вячеславовича, в котором есть два вопроса. Насколько хорошо воспроизводятся предложенные методы синтеза? Были ли проведены хотя бы некоторые из описанных в работе реакций несколько раз в разное время года, например. Есть ли критически важные параметры: температура, порядок подготовки реакционной смеси, чистота SbF_5, не соблюдение которых ведёт к неудаче. И второй вопрос: проводились ли в рамках работы какие-либо пилотные исследования физических свойств, например, электрохимических или фотолюминесцентных полученных соединений или это задачи будущих исследований.

Второй отзыв, написанный старшим научным сотрудником Института химии СПбГУ кандидатом химических наук Рожковым Антоном Викторовичем. Пять вопросов возникло у Антона Викторовича.

Первый. В представленной работе завершение реакций осуществлялось

взаимодействием с водой или безводным HF-пиридин, а затем водой. Пробовались ли другие нуклеофильные агенты?

Второй вопрос. В работе предложен механизм циклизации через дигидрофлуорены с последовательным присоединением-отщеплением фторид-иона. Насколько надёжно эти интермедиаты зафиксированы экспериментально? Возможно ли их выделение в препаративных количествах?

Возможно ли масштабирование разработанных методов и насколько они чувствительны к влаге и температуре? Использование SbF_5 требует специальных условий, поэтому интересно оценить практическую доступность предложенных синтезов.

Четвертый вопрос. Установлено, что полифтор-1,1-дифенилпропаны более реакционноспособны, чем соответствующие этаны. С чем это связано – с большей стабильностью промежуточных катионов или со стерическими эффектами?

И последний вопрос: Проводились ли какие-либо предварительные испытания полученных полифторфлуоренов в качестве материалов для органической электроники?

И последний отзыв. Написанный кандидатом химических наук старшим научным сотрудником лаборатории направленной функционализации органических молекулярных систем Института органической химии имени Зелинского Примой Дарьей Олеговной.

У Дарьи Олеговны возникли следующие вопросы. Первое. Во многих исследованных превращениях используется значительный избыток пятифтористой сурьмы — порядка пяти эквивалентов. Чем обусловлена необходимость использования такого количества SbF_5? Выполняет ли она исключительно роль кислоты Льюиса, обеспечивающей генерацию катионных интермедиатов, или участвует также в последующих процессах дефторирования и фторирования? Исследовалась ли возможность снижения количества SbF_5? Проводились ли ключевые реакции несколько раз, если да, то в каком количестве и насколько воспроизводимыми оказались приведенные в работе выходы и соотношения продуктов? Насколько препаративно удобными являются разработанные методы? Возникали ли сложности при выделении и разделении образующихся смесей полифторированных флуоренов и сопутствующих продуктов, в особенности близких по строению изомеров?

Вот, на этом у меня всё. Владислав Владимирович, можете ответить на вопросы.

Комаров Владислав Владимирович

Отвечая на вопросы ведущей организации, по поводу использования каталитических количеств пятифтористой сурьмы. Нет, реакции не будут проходить с приемлемой конверсией при использовании каталитических количеств пятифтористой сурьмы. Некоторые стадии превращений, как, например, изомеризация путем отщепления-присоединения аниона фтора, действительно просто катализируются пятифтористой сурьмой. Однако, в ходе алкилирования тетрафторбензолов алкилбензолами или при циклизации, сопровождающейся элиминированием HF, пятифтористая сурьма принимает участие в образовании карбокатионов как кислота Льюиса. И в обоих этих процессах получается эквимолярное количество HF, который связывается с пятифтористой сурьмой с образованием гексафторантимоната. В свою очередь, образующиеся флуорены тоже могут превращаться во флуоренильные катионы под действием пятифтористой сурьмы с противоионом SbF_6^-. Таким образом, уменьшение количества пятифтористой сурьмы будет приводить к уменьшению конверсии на всех стадиях реакции.

По поводу необходимости приведения препаративных и аналитических выходов,

согласен. Хочу отметить, что в автореферате, на схемах приведены и те, и другие выходы для полноты картины, поскольку в нём отсутствует экспериментальная часть.

По поводу различного набора соединений в реакциях после обработки HF и при гидролизе, следует отметить, что продукты реакции до момента обработки, как правило, находятся в виде катионов. В процессе обработки безводным HF происходит присоединение фторид-аниона к катионному центру, а при прямом гидролизе катионы реагируют с водой с образованием гидроксипроизводных. Во второй части вопроса речь идёт о реакциях, приведённых ниже. Здесь ситуация особая. При обработке HF ожидаемо получается флуорен **200** и дигидро- и тетрагидрофлуорены **202-204**. А при гидролизе, что удивительно, тоже флуорен **200**, а не его гидроксипроизводное. Это, по-видимому, связано с низкой относительной устойчивостью флуоренильного катиона **254** с атомами водорода в резонансных *пара*-положениях. А вот катионы из дигидро- и тетрагидрофлуоренов при гидролизе, вероятно, дают еноны и диеноны, которые в процессе гидролиза, по-видимому, деградируют. В результате после гидролиза мы получаем сильноосмоленную смесь, содержащую, по данным ЯМР, флуорен **200** наряду с мелкими идентифицированными примесями.

По поводу механизма образования бифлуорена **207**. Мы считаем маловероятным сдваивание флуорена **206**, поскольку в этом случае должен был бы получиться продукт **207a**. Механизм образования бифлуорена **207** из дигидрофлуорена **208** и флуорена **206** обсуждается в работе как возможный, причем в рамках этого механизма может быть также объяснена региоселективность межмолекулярного сочетания: продукт **207b** не образуется из-за стерических препятствий, а продукт **207a** из-за меньшей реакционной способности катиона **208a** по сравнению с катионом **219**. Отдельный эксперимент на смеси дигидрофлуорена и флуорена мы не проводили, поскольку результаты такого опыта не могут быть однозначно интерпретированы, так как реакционная среда в отдельном и общем экспериментах будет отличаться.

К вопросу о роли пятифтористой сурьмы в процессах фторирования и дефторирования дигидрофлуоренов. Мы полагаем, что промежуточный дигидрофлуорен, например, **169** под действием пятифтористой сурьмы дает аренониевый ион **169a**, взаимодействие которого с другой молекулой дигидрофлуорена приводит к флуорену **155** и тетрагидрофлуорену **156**. То есть механизм фторирования и дефторирования происходит с участием SbF_5, но без изменения ее степени окисления. Детально изучить этот механизм на наших соединениях не представляется возможным. Следует отметить, что это не удалось сделать и на более простых субстратах. Так, в литературе известно диспропорционирование перфторциклогексадиена-1,4 в среде пятифтористой сурьмы на гексафторбензол и перфторциклогексен через промежуточное образование аренониевого иона. Этот коллектив авторов в свое время занимался изучением данного механизма превращения, однако даже они не пришли к выводу, происходит ли оно через образование катионов или в нем участвуют также катион-радикальные частицы.

По поводу возможности дальнейшего применения наших соединений. Важным достижением диссертационной работы является разработка методов синтеза полифторфлуоренов. Уже начата работа по получению различных производных на их основе. Например, согласно нашим предварительным данным, флуорен **200** может быть легко иодирован по положениям 3 и 6, что открывает возможности для последующего введения арильных групп в эти положения. Такие фенилпроизводные являются структурными аналогами кватерфенилов и олигофлуоренов, а эти соединения являются

полупроводниками n-типа с высокой электронной мобильностью. В случае флуорена **200** также показана возможность селективного нуклеофильного замещения атомов фтора во 2,7-положениях, что позволит исследовать влияние различных заместителей в этих положениях на свойства. В дальнейшем для оценки возможного применения полученных производных необходимо провести ряд физико-химических исследований, таких как циклическая вольтамперометрия, термогравиметрический анализ и калориметрия, а также флуориметрия.

На вопросы ведущей организации ответил. Отвечаю на вопросы Рожкова А.В. По поводу возможности использования другого нуклеофильного агента для обработки: нет, другие агенты не смотрели. Можно было бы выливать реакционную смесь, например, в *мета*нол. Тогда бы мы имели метоксипроизводные вместо гидроксипроизводных, однако мы такой задачи не ставили.

По поводу дигидрофлуоренов. Образование дигидрофлуоренов в качестве продуктов в некоторых реакциях является важным фактом, говорящем в пользу предложенных механизмов протекания реакций. Все дигидрофлуорены были выделены в индивидуальном виде и их состав и строение надежно установлены методами ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. С учетом их невысокого выхода в реакциях и сложности отделения от других компонентов реакционных смесей, получить дигидрофлуорены с удовлетворительными препаративными выходами в рамках изученных реакций не представляется возможным.

По поводу условий проведения реакций. Реакции проводились в граммовом масштабе в рамках стандартных лабораторных условий в холодное время года, когда влажность воздуха минимальна. Что касается специальных условий работы с пятифтористой сурьмой, мы использовали дважды перегнанную пятифтористую сурьму, которая сразу после перегонки была разлита и хранилась в стеклянных запаянных ампулах. Перед загрузкой ампулу вскрывали, пятифтористую сурьму наливали и взвешивали прямо в реакционный сосуд, а только потом уже добавляли остальные компоненты. Тем не менее, из-за присутствия влаги в воздухе возможен гидролиз некоторого количества пятифтористой сурьмы, но это заметно не сказывается на выходах продуктов. Масштабирование предложенных методов до десятков граммов мы считаем вполне возможным.

По поводу того, что дифенилпропаны циклизуются легче, чем дифенилэтаны. Известно, что электроноакцепторные свойства перфторэтильной группы несколько выше по сравнению с трифторметильной, поэтому в дифенилпропильном катионе фенильные группы в большей мере участвуют в распределении заряда, а из литературных данных и наших наблюдений следует, что это способствует циклизации.

По поводу испытаний полученных флуоренов в качестве материалов для органической электроники: такие испытания пока что не проводились.

Отвечая на вопросы Примы Дарьи Олеговны. Роль пятифтористой сурьмы. Помимо того, что пятифтористая сурьма выполняет роль кислоты Льюиса и способствует образованию катионных интермедиатов, ее стехиометрический избыток выполняет роль жидкой среды для эффективного протекания превращений, и препятствует образованию гетерогенности. Также, например, в отсутствие избытка пятифтористой сурьмы равновесие между дифенилэтаном **149** и катионом **162** будет в значительной степени смещено в сторону предшественника, что сильно замедлит его циклизацию во флуорен **116**. В отдельных случаях мы использовали 3 эквивалента пятифтористой сурьмы с целью

получения как раз дифенилэтанов, чтобы замедлить их дальнейшую циклизацию во флуорены. При этом уменьшение количества пятифтористой сурьмы будет снижать конверсию соединений и выход продуктов.

Реакции, представленные в работе, проводились минимум 2-3-4 раза. В случае флуоренов **116**, **118**, **127**, **129**, **200** разработанные методы синтеза повторялись неоднократно, так как эти соединения являются модельными объектами для наших дальнейших исследований. Выходы и соотношения продуктов воспроизводятся с погрешностью не более 2 процентных пунктов.

По поводу удобности разработанных методов. В случае ряда дифенилалканов, флуоренов и флуорантенов методы являются несомненно удобными, так как получается, в основном, целевой продукт, который легко выделяется при помощи колоночной хроматографии. Из смесей трех-четырех продуктов, как правило, тоже можно выделить каждый в чистом виде. Однако в некоторых случаях действительно возникали сложности: например, *цис*- и *транс*-изомеры этилфлуорантена **233**, или изомерные дигидрофлуорены **202**, **203**, **208**, **209** были выделены в индивидуальном виде лишь в небольшом количестве, а разделить диастереомеры бифлуорена **207** вовсе не удалось.

По поводу снова же условий, необходимых для проведения реакций. Ключевые реакции проводились неоднократно, и представленные в работе результаты хорошо воспроизводятся. Во всех экспериментах использовалась дважды перегнанная пятифтористая сурьма. Важным параметром для воспроизводимости, помимо чистоты соединений исходных, является влажность воздуха. Этот фактор становится менее существенным при проведении реакций в холодное время года и в граммовых масштабах. Для минимизации контакта пятифтористой сурьмы с влагой воздуха, ее отвешивают сразу в реакционный сосуд, а уже затем добавляют субстрат. Помимо этого, при добавлении тетрафторбензолов к раствору алкилбензолов в пятифтористой сурьме, их добавляют не быстро и при охлаждении во избежание перегревов.

Пилотные исследования нами не проводились. На основе синтезированных флуоренов нами планируется получение различных функциональных производных и изучение их люминесцентных и электрохимических свойств. На текущий момент для некоторых синтезированных флуоренов получены только спектры УФ-поглощения и флуоресценции, однако на основании этих единичных данных говорить о возможности применения в какой-либо области преждевременно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Всем спасибо. Принимаем ответы? Хорошо, тогда садитесь. Переходим к выступлению официальных оппонентов. И первый оппонент — доктор химических наук Бургарт Янина Валерьевна, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза имени Постовского, Екатеринбург. Янина Валерьевна?

Официальный оппонент – д.х.н. Бургарт Янина Валерьевна

Добрый день, уважаемые коллеги! Прежде всего, конечно, я хочу выразить признательность за возможность поучаствовать в работе вашего аттестационного диссертационного совета второй раз. Я очень рада этому событию, потому что для меня

Ваш институт или коллеги ваши в некотором роде стали родными, близкими друзьями и коллегами, с которыми всё время очень и очень радостно и душевно встречаться.

Я так понимаю, что я могу не придерживаться официального, а своими словами рассказать о своих впечатлениях, которые у меня возникли при прочтении данной диссертационной работы. Ну, во-первых, конечно же, данная работа посвящена фторорганической химии. И интерес к фторорганическим соединениям именно в России подчёркивается тем, что в Национальном проекте отдельной строкой выделена в позиции новые материалы и химия, такая тема, как от фтороводородов до фторполимеров и фторэластомеров.

Ну и во всём мире очевиден интерес к фторсодержащим органическим соединениям не только из-за материаловедческого вопроса, но и также из-за их потенциала в качестве агрохимикатов и лекарственных препаратов. Ну и, конечно, ни для кого не секрет, что в последнее время практически каждое четвёртое соединение, внедряемое на фармацевтический рынок, имеет хотя бы один атом фтора, и в основном это атом фтора ароматический.

И отрадно заметить, что работа Комарова Владислава Владимировича является продолжением тех работ, основоположником которых был первый директор вашего института Николай Николаевич Ворожцов. И который стал основоположником развития химии полифторароматических соединений не только в Новосибирске, но и вообще в России. И отрадно видеть, что это направление не умерло в данности, а так активно и плодотворно развивается. Всё это определяет актуальность исследования. В области Владислава, в области фторароматических соединений. Но героем его романа стали флуорены. Флуорены, в свою очередь, тоже интересные соединения трициклического ряда, которые востребованы в области создания, как уже говорилось, соединений для OLED-материалов, а также и для некоторого биологического аспекта, они тоже представляют интерес. Мне кажется, и это подтверждается литературными данными, они будут перспективны как противораковые препараты. Ну, если их, конечно же, модифицировать соответствующим образом. Ну и я нашла данные, что многоперспективным тоже направлением является и создание катализаторов на основе флуоренов. И вот такой вот симбиоз атомов фтора, которые, как вы знаете, являются одним из уникальных элементов, потому что они очень электроотрицательные, вносят свои особенности в свойства соединений, и флуоренового ядра приводит к тому, что эти соединения проявляют интересные свойства, которые несвойственны нефторированным соединениям.

И они вот, например, способны взаимодействовать с кислотами Льюиса. Например, с пятифтористой сурьмой. И диссертантом нашим как раз поставлена была цель изучить вот эти вот возможности генерирования полифторированных соединений флуоренового ряда.

И он сформулировал цели исследования, о которых уже было прекрасно рассказано, поэтому я повторяться не буду. Охарактеризую работу. Эта работа построена традиционным образом, она изложена на 143 страницах, содержит 101 схему химических превращений, 2 таблицы и 24 рисунка. В введении автором с приведением оригинальных источников нам доказывается актуальность выбранного направления. А далее в литературном обзоре, который, кстати, сразу скажу, мне очень понравился, потому что там всё устроено логично и в то же время очень сжато, всё изложено, все аспекты литературного материала, которые на сегодняшний день имеет наш учёный мир. То есть,

автор показывает, что синтетически доступны нефторированные флуорены и малофторированные флуорены. При этом показывает, что реакции используются для их получения – это в основном металл-катализируемое сочетание, внутримолекулярное ацилирование, алкилирование, электроциклизация, ну и другие реакции. Кроме того, существуют методы введения атомов фтора или фторированных заместителей во флуореновое ядро. И, конечно же, отдельный раздел посвящён методам получения полифторированных аналогов. И здесь автор весьма обоснованно делает вывод о том, что вот как раз в этой области существует пробел. И именно на ликвидацию этого пробела и направлено диссертационное исследование Владислава Владимировича. Вторая глава посвящена собственным исследованиям. И здесь автор рассказывает нам о его опытах, которые были получены при введении полифторбензолов, имеющих перфторалкильный заместитель, в том числе циклический, с различными изомерными тетрафторбензолами. И вот эти приключения этих героев, на самом деле кажутся на первый взгляд такими однородными, но на самом деле, если вчитаться в диссертацию, то это очень богатая химия, как оказалось. Я даже удивилась, что при варьировании всего лишь положения атомов водорода в бензольном кольце можно добиться такой палитры соединений. Здесь я сразу же остановлюсь на научной новизне, чтобы не повторяться дважды. Мне кажется, здесь действительно очень много элементов новизны, помимо того, что был получен, конечно, большой круг новых соединений. Было показано, что... Сейчас, чтобы не забыть. ...Что варьируя реакционные условия можно останавливаться на получении дифенилалканов либо на флуоренах. И однореакторное исполнение этих реакций является препаративным методом синтеза для получения полифторфлуоренов. При этом найдены следующие закономерности, что, в зависимости от положения атома водорода в бензольном кольце того или другого реагента реализуются различные пути образования этих флуоренов. Так, если атом водорода у нас расположен в *орто*-положении, у нас происходит внутримолекулярная циклизация, ключевым моментом здесь является электрофильное замещение атома водорода. Но если у нас атом водорода в *пара*-положении, то здесь ключевым интермедиатом является дигидрофлуорен, который способен к запуску различных последующих реакций – фторирование, дефторирование – тут уже определяется в зависимости, опять же, от строения субстрата. Следующим моментом научной новизны, мне кажется, является то, что автор нашёл закономерности в формировании флуоренового ядра. Так, в случае *орто*- и *пара*-положения эти циклизации протекают более легко, чем перфторированные циклизации и чем аналоги, имеющие атом водорода в *мета*-положении.

Кроме того, им установлено, что дифенилалканы, имеющие перфторпропильный заместитель более легко циклизуется, чем этильный, и, соответственно, более легко, чем толильные производные.

И, конечно же, интересной находкой является то, что автор получил такие интересные соединения, имеющие тетрациклическую структуру, или вот бифлуорены, которые, как уже в ответах на вопросы показал, что является как раз перспективной основой для создания материалов будущих.

И ещё очень интересная вещь или раздел – это установление механизма реакции. Вообще, когда читаешь диссертацию, автор сразу же предполагает, что вот реакция идёт таким путём, что вот эти сложные карбонилсодержащие или бициклические и трициклические, вернее, продукты получаются вот таким вот катионным путём. То есть каждый раз автор это предполагает. А потом он делает такой реверанс в сторону того, что

он специально получает промежуточные ключевые интермедиаты – катионов дифенилалканов и флуоренов и показывает, что действительно превращение этих катионов приводит к той же гамме продуктов, которая и была получена вот в реакции, либо однореакторном, либо в двухреакторном исполнениях.

Практическая значимость работы – это, конечно же, получение большого ряда соединений, имеющих полифторированную природу – это дифенилалканы, -алканолы, флуорены, флуоренолы и их различные гидрированные производные. Заключение по диссертации в полной мере отражает полученные результаты.

Опубликована и апробирована диссертационная работа в престижных журналах, а также представлена на различных конференциях. И я не могу не высказать личного тоже ещё отношения к этой диссертационной работе. Я когда прочитала диссертацию, мне показалось сначала всё строго, логично. Думаю: «Ну что ж такое-то? Где моя квалификация как оппонента? Я же должна как-то и придираться, и что-то задать, и в чём-то подискутировать». Поэтому прочитала второй раз. И тут у меня уже сложился образ. Думаю, флуорены – на что они похожи. Мне вот показалось, что они похожи на цветок. И мне кажется, что вот диссертант выбрал грядочку такую, посадил туда вот эти вот семена с флуоренами и стал их обхаживать. Он их и так, и так поменял, и положение. То есть вот сами цветочки вот эти флуореновые, он очень хорошо ухаживал, лепестки там менял каждый раз. А вот органическая химия, она очень богатая. И поле помимо этой грядки очень большое, и фторорганика тоже в это поле тоже входит большое. И, конечно же, вот даже вы, если заметили, то вопросы из зала или рецензентов были связаны как раз вот: «А что, если то? А что если то?». То есть помимо вот тех результатов, которые получил уже Владислав Владимирович, мне кажется, эта работа имеет ещё и большой потенциал для дальнейшего развития. Потому что вот все эти наши вопросы, которые у нас родились, может быть, конечно, и связаны для того, чтобы эту грядочку дальше разработать в большее поле. Вот. И я проявила свою квалификацию как оппонента, поэтому у меня возник ряд замечаний и вопросов. Вопросы некоторые повторяются и их уже озвучивали в зале. Мне кажется, на них не надо будет отвечать, просто сказать, что я уже на этот вопрос отвечал. Ну я всё равно задам эти вопросы, потому что они присутствуют в отзыве. Ой. Сейчас. Первое замечание: мне кажется, невыделенные соединения, а они были в работе не выделены, хотя в основном все были выделены, должны были, мне кажется, быть обособлены в квадратных скобках, как это общепринято. Кроме того, в реакциях, полученных из катионных интермедиатов, отсутствуют выходы продуктов, что тоже представляет интерес. Кроме того, меня поразило, что некоторые выходы и были не целочисленные, например, 12.5 – ну, мне кажется, это серьёзно. А в тех случаях, когда используется избыток тетрафторбензола, хорошо было бы показать это на схемах. Отсутствие в автореферате объяснения влияния *орто*-, *пара*- и *мета*-атомов водорода в полифтордифенилалканах на процессы их циклизации тоже хорошо было бы отразить и в автореферате, а не только в диссертации.

Кроме того, я заметила, что в обзоре литературных данных отсутствует раздел, характеризующий практические перспективные свойства дифенилалканов и флуоренов, хотя, справедливости ради, надо сказать, что во введении, в принципе, это кратко рассмотрено. Остановлюсь тоже ещё на таком моменте, что литературный обзор, если он не опубликован, то я бы рекомендовала его опубликовать, потому что, в принципе, мне кажется, это очень интересное и серьёзное отдельное исследование теоретическое и заслуживает, чтобы с этим ознакомились не только оппоненты и диссертант с его

руководителем, но и более широкий круг научных работников. Ну и вот ещё одно замечание, замечание, что для ранее описанных соединений, например, **116**, **118** необходимо включение в экспериментальную часть методики их синтеза и характеристик в сравнении с литературными данными.

Ну и вот вопросы, которые у меня возникли, часть уже их задавали. Чем обусловлен выбор пятифтористой сурьмы в качестве реагента для реакций? Почему не опробовано применение других кислот Льюиса? Тут как раз поле для дальнейшей распашки и засаживания вот этими цветками дальнейших полей органического синтеза.

Была ли опробована возможность применения оснований для реакции дифенилалканов с *орто*-атомом водорода, в которых циклизация происходит по пути внутримолекулярного для нуклеофильного замещения? Какова синтетическая и экономическая доступность исходных перфторалкилполифторбензолов? Выводы соединения, определённые по спектрам ЯМР ^{19}F, не были стопроцентными, то есть реакция сопровождалась образованием каких-то ещё побочных продуктов? Можно ли предположить таких? Каков механизм формирования карбонилсодержащих продуктов? Ну, по-видимому, в докладе это уже прозвучало, а в диссертации это было как-то не освещено. Катионные интермедиаты существуют только в растворе, или были ли попытки выделить их в виде солей? Какой противоион в катионных соединениях, если это фторид-ион, то наблюдается ли его сигнал в спектрах ЯМР ^{19}F?

Ну и по практической части тоже уже были заданы вопросы. Однако, конечно же, мои замечания и вопросы никоим образом не нивелируют ту ценность данной работы, её интерес, научную значимость, практическую применимость. И результаты этих исследований будут полезны в различных организациях, в том числе и наших, которые мы тоже, в частности, моя группа занимается полифторароматическими соединениями.

И наконец, чтобы из нашего диссертанта, как из семени, которое посадил руководитель и организация, в которой его воспитывали, университет, и остальные люди, которые вкладывались в его воспитание... Должна зачитать вот эту фразу – магическое заклинание – с помощью которой вот как раз и позволит нашему цветку распуститься и превратиться из диссертанта в кандидата: на основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по разработке путей синтеза фторированных соединений ряда дифенилалканов и флуорена, а также по изучению их строения, что вносит существенный вклад в развитие химии фторорганических соединений. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пунктах 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ, а её автор Комаров Владислав Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Янина Валерьевна! Владислав Владимирович, ответьте, пожалуйста, на вопросы.

Комаров Владислав Владимирович

Благодарю, Янина Валерьевна, за внимательное изучение работы и высокую оценку! Готов ответить на ваши вопросы и замечания. Начнём с замечаний. С большинством из них я согласен. Что касается последнего, где говорится про соединения **116** и **118**, они были получены у нас ранее в лаборатории в реакциях фенилиндана с пятифтористой сурьмой. Спектральные данные для этих соединений, полученных нами в наших реакциях и ранее из фенилиндана, совпадают. У нас имеются заведомые образцы, мы их сравнили. И ссылка на эту работу была приведена в диссертации.

Касаемо пятифтористой сурьмы я уже говорил, да. Это одна из наиболее сильных кислот Льюиса. Другие фториды либо не применяются в реакциях алкилирования, либо довольно слабые, как трёхфтористый бор. Можно, наверное, теоретически использовать хлористый алюминий либо бромистый алюминий, но тогда мы будем сталкиваться с побочными реакциями обмена атома фтора в бензильном положении и в *пара*-, а при более высоких температурах, в *орто*-положениях атомы фтора будут замещаться на хлор. Есть небольшие данные по поводу взаимодействия алкилбензолов с пентафторбензолом под действием хлористого алюминия. Как можно заметить, реакция идет с невысокой конверсией, основным процессом является обмен фтора на хлор в *пара*-положении, а продукт алкилирования образуется лишь в небольшом количестве.

По поводу возможности циклизации дифенилалканов с *орто*-атомом водорода под действием сильных оснований. Мы не пробовали. Циклизация такая может быть будет происходить, но мы не ставили такой задачи. Потому что в реакциях алкилбензолов с *орто*-диН-тетрафторбензолом флуорены получаются с высоким выходом и не требуют выделения промежуточных дифенилалканов.

Синтетическая и экономическая доступность исходных соединений. Исходный этилбензол может быть получен в несколько стадий по приведенной схеме исходя из трифторуксусной кислоты и пентафторбромбензола. В свою очередь, *пара*-Н-этилбензол был получен гидродефторированием этилбензола под действием цинка в присутствии воды. Для синтеза пропилбензола **126** была применена реакция октафтортолуола с тетрафторэтиленом в присутствии каталитических количеств пятифтористой сурьмы.

Исходные соединения, как можно видеть, не слишком дороги, и на каждой стадии выходы получаются довольно нормальные, поэтому вполне доступны в России.

Что касается не стопроцентных выходов, почти все изученные реакции сопровождались осмолением. В ряде случаев они были очень сильными. Помимо этого, при гидролизе реакционных смесей наряду с ожидаемым гидроксипроизводным всегда получается небольшое количество соответствующего фторида. И таким же образом при обработке HF получается небольшое количество гидроксипроизводное. Это указано в экспериментальной части, на ряде схем в диссертационной работе это было упущено для сокращения количества.

Механизм формирования карбонилсодержащих продуктов. По всей видимости, имеются в виду кетоны такого типа, образуются в результате взаимодействия соответствующих дифенилпропильных катионов с водой по *пара*-положению с образованием таких гем-фторгидринов, которые, как известно, неустойчивы и сразу элиминируют HF с образованием кетонов.

Противоионы в спектрах катионов. Мы наблюдали катионы только в растворе, получать их в твёрдом виде мы не ставили такой задачи. Противоионом в избытке

пятифтористой сурьмы, как правило, является гексафторантимонат, либо $Sb_2F_{11}^-$ либо его полимерные формы. В спектре ЯМР ^{19}F он проявляется в виде горба и находится в обмене с пятифтористой сурьмой, тут же сигналы пятифтористой сурьмы. В результате чего при комнатной температуре получается широкий неразрешенный сигнал в интервале от +40 до +80 м.д.

По поводу дальнейших исследований: мы уже начали практически полезные свойства исследовать полученных флуоренов. Мы ожидаем, что наши соединения, и, скорее всего, их производные будут проявлять полупроводниковые свойства и обладать повышенной термической стабильностью по сравнению с водородными аналогами.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо! Янина Валерьевна, удовлетворены?

Официальный оппонент – д.х.н. Бургарт Янина Валерьевна

Конечно, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Всё, спасибо. Переходим к выступлению второго оппонента: кандидат химических наук Приходько Сергей Александрович, заведующий отделом тонкого органического синтеза в Институте Катализа СО РАН.

Официальный оппонент – к.х.н. Приходько Сергей Александрович

Добрый день, уважаемые коллеги! У меня будет более прозаический отзыв, что в целом не уменьшает ценности работы. Я с работой имел возможность ознакомиться дважды на стадии рецензирования перед предзащитой и на стадии, собственно, готовой работы. Я тоже позволю себе не зачитывать целиком отзыв. Хочу сказать, что актуальность работы не вызывает сомнений. Фторированные органические соединения – это, в принципе, очень интересный и полезный класс органических веществ. Введение фтора действительно радикально меняет поведение таких соединений, поэтому они интересны как исходные вещества для медицины, для полупроводниковой техники, для оптических каких-то разных приборов. И получение новых классов соединений, причём воспроизводимые с хорошими выходами, разработка методов получения таких соединений – это, конечно, очень актуально и полезно.

Целью работы Владислава Владимировича являлось получение полифторированных дифенилалканов, содержащих атомы водорода в разных положениях, и изучение возможности их циклизации. Диссертация изложена на 143 страницах, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и цитируемой литературы. Работы на момент создания диссертации были опубликованы в виде пяти статей из списка ВАК и цитируемых международными реферативными базами данных, что тоже говорит об их высоком качестве.

Работа построена классическим образом. Я не буду тоже углубляться, уже несколько раз сегодня это обсуждалось. К структуре работы, к содержанию работы у меня вопросов никаких нет. Очень хорошо сделана работа. Не первую работу я рецензирую, хочу сказать, что вот работы такого высокого качества доводится читать нечасто. Это, конечно,

большой плюс диссертанта. Отдельно стоит отметить анализ полученных соединений, именно спектральный анализ методом ЯМР, целая глава этому посвящена, и вот после прочтения главы у меня лично не осталось никаких сомнений по соответствию соединений их структуре. Там всё очень чётко, всё очень грамотно и логично, и вопросов о строении соединений, о неподтверждённом строении просто не остаётся. Несомненно, плюсом работы явилось то, что удалось автору синтезировать карбокатионы и исследовать их, то есть не только предположить промежуточные соединения, а, можно сказать, посмотреть на них, изучить их поведение. Это, конечно, тоже очень здорово и интересно.

Поскольку я второй раз знакомлюсь с этой работой, да, большую часть вопросов диссертанту я мог задать на стадии предзащиты, и замечания были учтены, на вопросы было отвечено, поэтому в финальный отзыв я вынес один вопрос, который у меня остался по поводу использования при генерации фторированных органических катионов SO_2ClF. Как соединение, понятно, что оно там идёт как стандарт с одной стороны, с другой стороны как растворитель, но всё-таки не наблюдалось ли какого-то взаимодействия SO_2ClF с карбокатионами, не наблюдалась ли стабилизация карбокатионов либо каких-то продуктов взаимодействия с этим соединением, и как оно вообще влияет на поведение карбокатионов? Какие у автора мнения на этот счёт?

Вопросы, замечания по работе носят частный характер, не снижают научной ценности. Реферат и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации. Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пунктов 9–14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, является научно-квалификационной работой, содержащей решение задач синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов, полифторфлуоренов, а также исследование закономерностей реакции циклизации полифторированных 1,1-дифенилалканов под действием кислот Льюиса. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Комаров Владислав Владимирович достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия. Спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо! Ответьте, пожалуйста, на вопрос.

Комаров Владислав Владимирович

Благодарю, Сергей Александрович, за вопрос. По поводу SO_2ClF. Мы использовали его в качестве, в первую очередь, растворителя для того, чтобы сделать раствор катиона в пятифтористой сурьме более жидким. Как известно, качество спектров улучшается при большей подвижности образца. Также, SO_2ClF служил нам внутренним стандартом, чтобы можно было устанавливать химические сдвиги катионов.

Можно, в принципе, использовать SO_2Cl_2, но при контакте с пятифтористой сурьмой он сразу и довольно быстро превращается в SO_2ClF. Также в литературе известны возможные применения SO_2 в качестве растворителя, но его чаще используют для низкотемпературных экспериментов и у нас не было такой необходимости. Сам по себе SO_2ClF не реагирует с катионами и значительно не влияет на их стабильность по нашим данным.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Сергей Александрович, удовлетворены?

Официальный оппонент – к.х.н. Приходько Сергей Александрович

Да, то есть это не новое решение, использовать такой растворитель?

Комаров Владислав Владимирович

Нет, это было уже, раньше применялось неоднократно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо! Так, переходим к дискуссии. Кто-нибудь хочет высказаться? На мой взгляд, всё очевидно, весь ход защиты не оставляет никаких сомнений, что Владислав Владимирович соответствует искомой степени. Если желающих выступить больше нет, тогда вам заключительное слово.

Комаров Владислав Владимирович

Хочу ещё раз поблагодарить официальных оппонентов Янину Валерьевну, Сергея Александровича, за внимательное изучение моей работы, высказанные замечания, предложения. Несомненно, мы продолжим исследование в этом направлении и в будущем учтём все вопросы. Отдельно хочу выразить большую признательность своему научному руководителю Татьяне Владимировне Меженковой, которая сопровождала меня на всём моём научном пути и всячески помогала мне. Также хочу сказать большое спасибо всем сотрудникам лаборатории галоидных соединений за создание такой дружеской и конструктивной атмосферы и возможности получить совет. Также я благодарен Краснову Вячеславу Ивановичу за регистрацию двумерных спектров ЯМР и Сальникову Георгию Ефимовичу и Александру Михайловичу Генаеву за исследование явления затруднённого вращения в 9-фенилфлуоренах. Также хочется поблагодарить сотрудников лаборатории микроанализа за проведение элементного анализа, а также всех сотрудников Центра спектральных исследований за регистрацию спектра ЯМР и проведение рентгеноструктурного анализа. Благодарю.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Переходим тогда к голосованию. Сергей Сергеевич.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Коллеги, для формирования комиссии предлагается Борисевич София Станиславовна, Артемьев Александр Викторович и Шелковников Владимир Владимирович. Кто за такую комиссию? Против? Воздержались? Единогласно! Комиссия может приступить к работе, все необходимые документы для этого есть. Прошу комиссию.

Проходит процедура тайного голосования

Член диссертационного совета, член счетной комиссии – д.х.н. Борисевич София Станиславовна

Уважаемые коллеги, позвольте зачитать результаты. Состав избранной комиссии Борисевич София Станиславовна, Шелковников Владимир Владимирович и Артемьев Александр Викторович. Присутствовали на заседании 20 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассмотрения диссертаций – 8. Раздали бюллетеней – 20, осталось нерозданных – 5, в урне оказалось – 20. Результаты голосования по вопросу о присуждении учёной степени кандидата химических наук Комарову Владиславу Владимировичу: за – 20, против – 0, недействительных бюллетеней – 0. Поздравляю!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Кто за то, чтобы утвердить результат подсчета? Единогласно! Всё, спасибо, поздравляю. Так, у кого есть вопросы/замечания к выписке? Есть? Нет сомнений, в выписке всё хорошо. Хорошо, тогда кто за то, чтобы принять выписку в нынешней редакции? Против? Воздержались? Единогласно! Всё замечательно! Значит, мы закончили в 20 минут. Давайте тогда без двадцати. Без двадцати, да? Давайте без двадцати встречаемся на вторую защиту. Поздравляю!

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН Волчо К. П.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н. Патрушев С. С.