

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО Директора Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

д.ф.-м.н., профессор



Е. Г. Багрянская

"24" июня 2026

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Диссертация Комарова Владислава Владимировича «Синтез полифтор-1,1-дифенил-алканов 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 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Факультет естественных наук (кафедра органической химии) по специальности 04.04.01 «Химия» (магистратура).

С 01 сентября 2022 года зачислен на обучение в очную аспирантуру НИОХ СО РАН по научной специальности 1.4.3 «Органическая химия» (химические науки) (приказ о зачислении № 34-асп от 16 августа 2022 г.) и по настоящее время продолжает обучение в очной аспирантуре НИОХ СО РАН. Тема диссертационной работы утверждена на заседании Ученого Совета НИОХ СО РАН (протокол № 6 от 20 октября 2022 г.).

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 к.х.н., заведующего отделом тонкого органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Приходько Сергея Александровича на диссертационную работу – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Комарова В.В. 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 реакционной способности 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 проведенных исследований предложены эффективные методы получения полифторированных 1,1-дифенилалканов и полифтор-9-алкилфлуоренов.

Актуальность темы. Органическая химия фтора является интенсивно развивающимся направлением современной органической химии. Фторорганические соединения в настоящее время занимают важное место среди практически значимых органических продуктов и широко используются в материаловедении, фармацевтической и агрохимической промышленности. Высокая потребность во фторсодержащих соединениях обуславливает необходимость разработки новых синтетических методов, изучение реакционной способности фторированных субстратов и поиск эффективных способов их целенаправленной функционализации.

Фторсодержащие флуорены привлекают внимание в фундаментальном аспекте и как перспективные объекты для практического применения в области микроэлектроники, катализа, а также для разработки новых лекарственных средств. Например, олиго-перфтор-9,9-диметилфлуорены, поли(9,9-дифторфлуорен) и полифторированные инденофлуорены являются органическими полупроводниками с электронной проводимостью и представляют интерес для разработки OLED-материалов и полевых транзисторов (OFET). Перфтор-9-арилфлуорены используются для получения гомогенных цирконоценовых катализаторов для полимеризации олефинов. Однако следует отметить, что до сих пор описано лишь ограниченное число полифторированных флуоренов, а сведения об их свойствах и реакционной способности носят фрагментарный характер. При большом разнообразии способов синтеза флуоренов в углеводородном ряду, в том числе флуоренов, содержащих атомы фтора, методы синтеза полифторированных флуоренов весьма ограничены и в большинстве своем основаны на использовании полифторированных субстратов с 2-метилбифенильным остовом, которые

циклизуются в результате внутримолекулярного алкилирования по механизму электрофильного или нуклеофильного ароматического замещения.

В лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН были обнаружены и изучаются реакции полифторароматических соединений с кислотами Льюиса, происходящие с изменением углеродного скелета. В ходе этих исследований было показано, например, что в реакциях перфторированных 1-фенилндана и 1-фенил-2-этилбензоциклобутена с пятифтористой сурьмой образуются перфтор-1-метил- и 1-этилфлуорены наряду с другими продуктами скелетных превращений, однако эти реакции характеризуются жесткими условиями и низкой селективностью.

Таким образом, поиск и исследование реакций, позволяющих получать новые полифторированные флуорены, а также предшественники для их синтеза, является актуальной задачей.

Научная новизна и теоретическая значимость. Показано, что при взаимодействии полифторированных этилбензолов и пропилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде SbF_5 получаются соответствующие 1,1-дифенилалканы, которые под действием пятифтористой сурьмы претерпевают циклизацию с образованием 9-алкилфлуоренов. Выявлены основные закономерности изученных реакций.

Установлено, что в случае полифтор-1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в *орто*-положении, осуществляется внутримолекулярное замещение атома водорода с образованием флуоренов, а циклизация изомерных дифенилалканов с атомом водорода в *пара*-положении приводит к промежуточным дигидрофлуоренам, которые в результате процессов дефторирования/фторирования дают смесь флуорена и тетрагидрофлуорена. В реакциях 1,1-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-тетрафторэтана и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана промежуточные дигидрофлуорены удалось зафиксировать и выделить.

Найдено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атомы водорода в *орто*- или *пара*-положениях фенильных групп, превращаются во флуорены в более мягких условиях по сравнению с перфторированными аналогами, а наличие атома водорода в *мета*-положении существенно снижает склонность субстрата к циклизации. Установлена большая реакционная способность полифтор-1,1-дифенилпропанов по сравнению с соответствующими 1,1-дифенилэтанами в исследуемой реакции циклизации.

Обнаружено, что при взаимодействии 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(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.

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

Генерирован ряд неизвестных полифтор-1,1-дифенилалк-1-ильных и полифтор-9-метилфлуорен-9-ильных катионов из соответствующих предшественников в системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$.

Практическая значимость. На основе изученных превращений разработаны препаративные методы синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов. Найдены удобные и селективные методы синтеза ряда полифторфлуоренов, в частности, перфтор-9-метилфлуорена, перфтор-9-этилфлуорена, 1,2,4,5,7,8,9-гептафтор-9-трифторметилфлуорена, 1,2,4,5,7,8-гексафтор-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-пентафторэтилфлуорена и перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантена. Эти соединения являются перспективными объектами для изучения реакционной способности и свойств полифторфлуоренов, а также могут представлять интерес для разработки на их основе полупроводниковых материалов.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы использовались классические методы органического синтеза. Выделение и очистка полученных соединений осуществлялись методами экстракции, перегонки, сублимации, хроматографии и кристаллизации. Для установления состава и строения новых соединений использовались физико-химические методы исследования: спектроскопия ЯМР ^{19}F , ^1H и ^{13}C , двумерная корреляционная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ.

Достоверность результатов проведенных исследований. 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.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертационной работы на момент составления заключения опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Список статей в рецензируемых журналах:

1. Mezhenkova T.V., Komarov V.V., Karpov V.M., Beregovaya I.V., Zonov Y.V. Synthesis of 1-(tetrafluorophenyl)perfluoro-1-phenylethanes and their cyclization into polyfluoro-9-methylfluorenes under the action of antimony pentafluoride // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. Vol.

237. P. 109615.

2. Mezhenkova T.V., **Komarov V.V.**, Karpov V.M., Zonov Y.V., Gatilov Y.V. Reaction of perfluorotetralin with 1,2,3,4-tetrafluorobenzene in SbF_5 medium: The formation of polycyclic compounds with a new carbon framework // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. Vol. 250. P. 109882.
3. **Komarov V.V.**, Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V., Krasnov V.I. Formation of polyfluoro-1-ethylfluorenes in the reaction of perfluoropropylbenzene with tetrafluorobenzenes in an SbF_5 medium // Journal of Fluorine Chemistry. 2023. Vol. 271. P. 110186.
4. **Komarov V.V.**, Krasnov V.I., Karpov V.M., Parkhomenko D.A., Mezhenkova T.V. Perfluoro-3-ethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene // Molbank. 2024. Vol. 2024, № 3. P. M1842.
5. **Komarov V.V.**, Krasnov V.I., Karpov V.M., Zonov Y. V., Parkhomenko D.A., Mezhenkova T.V. SbF_5 -Mediated Cyclization of Polyfluorinated 1,1-Diphenylethanes to Polyfluoro-9-Methylfluorenes: Revealed Dihydrofluorene Intermediates and Bifluorene Products // ChemistrySelect. 2025. Vol. 10, № 22. P. e01998.

Конференции, на которых представлены материалы диссертационной работы:

1. **В.В. Комаров**, Т.В. Меженкова Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации": Сборник научных трудов, Ч. 3. С. 47–49. Новосибирск, 2018.
2. **В.В. Комаров**, Т.В. Меженкова Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы. // Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации": Сборник научных трудов, Ч. 3. С. 65–67. Новосибирск, 2019.
3. **В.В. Комаров** Получение полифторированных 1,1-дифенилэтанов из перфторэтилфторбензола с тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 . // Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке": Сборник тезисов, С. 174. Томск, 2019.
4. **В.В. Комаров**, Т.В. Меженкова Арилирование перфторпропилбензола тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 // Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке": Сборник тезисов, С. 196–197. Томск, 2020.
5. Т.В. Меженкова, **В.В. Комаров**, В.М. Карпов, Я.В. Зонов, Ю.В. Гатилов Образование полифторированных полициклических соединений с неизвестным углеродным скелетом в реакции перфтортетралина с 1,2,3,4-тетрафторбензолом в среде SbF_5 // Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической

химии": Сборник тезисов, С. 92. Новосибирск, 2021

6. **В.В. Комаров**, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов, Я.В. Зонов Образование полифтор-9-этилфлуоренов в реакции перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии": Сборник тезисов, С. 129. Новосибирск, 2023
7. **В.В. Комаров**, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов, Я.В. Зонов, В.И. Краснов Синтез 1,1-бис(тетрафторфенил)тетрафторэтанов и их циклизация в полифтор-9-метилфлуорены // Всероссийская молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии": Сборник тезисов, С. 115. Шерегеш, 2024.

Личный вклад соискателя. Во всех публикациях вклад, внесенный соискателем в химическую часть исследования (выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов химического эксперимента и установление строения полученных соединений, а также подготовку 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, выделение новых индивидуальных соединений, а также установление строения веществ с использованием физико-химических данных. Автором внесен существенный вклад в формирование общего направления работы и подготовку научных публикаций по теме исследования. Соискатель осуществлял подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях.

Комаров В.В. являлся исполнителем бюджетных проектов по приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований «Дизайн и синтез новых карбо- и гетероциклических органических соединений с заданными функциональными свойствами» (№ 122040400035-3, руководитель НИР д.х.н. Меженкова Т.В.) и «Создание атомэкономных методов синтеза новых карбо- и гетероциклических соединений для перспективных направлений науки и техники» (№ 126011615670-2, руководитель НИР д.х.н. Меженкова Т.В.), а также проекта РНФ (№ 23-23-00547).

Во время выполнения диссертационной работы Комаров В.В. проявил себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. В период обучения в аспирантуре Комаров В.В. выступал в качестве научного руководителя курсовой работы по органической химии студента 2-го курса ФЕН НГУ.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) в областях исследования: (1) Выделение и очистка

новых соединений; (2) Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; (3) Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. Специальность включена в утвержденную Министерством науки и высшего образования Российской Федерации номенклатуру научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени.

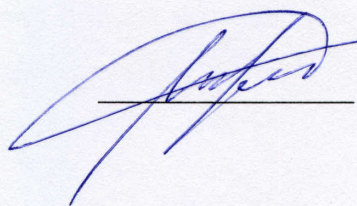
Факт соответствия/несоответствия диссертации Критериям, установленным в соответствии с Федеральным законом от 23.08.1996 № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике»: соответствует.

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 (химические науки).

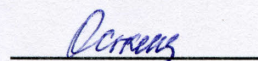
Заключение принято на заседании Объединенного научного семинара ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Присутствовало на заседании 24 члена Семинара, в том числе 15 кандидатов наук и 8 докторов наук. Результаты голосования: "за" – 24 чел., "против" – 0 чел., "воздержалось" – 0 чел., протокол № 9 от "18" 06 2026 г.

Председатель семинара,
Зам. директора по научной работе НИОХ СО РАН
к.х.н.

 Морозов Д.А.

Секретарь семинара,
с.н.с. лаборатории гетероциклических
соединений НИОХ СО РАН
к.х.н.

 Оськина И.А.

"18" июня 2026 г.