

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Кощеева Борислава Вячеславовича «**Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Химия фторорганических соединений получила импульс к своему интенсивному развитию благодаря потребностям атомной и аэрокосмической промышленности материалах с уникальными свойствами. Развитие современного материаловедения, техники, медицины, сельского хозяйства и других областей жизнедеятельности человека немыслимо без использования фторсодержащих органических соединений, среди которых важными классом являются полифторарены.

Благодаря усилиям многих поколений химиков был накоплен обширный экспериментальный материал по реакционной способности полифтораренов в реакциях с нуклеофильными, электрофильными и радикальными реагентами. Совокупность накопленных знаний позволила сформулировать ряд теоретических положений, характеризующих реакционную способность полифторароматических соединений в указанных процессах. Гетероатомные полифторароматические соединения представляют собой отдельный обширный класс фторированных органических соединений. Среди них особый интерес представляют серосодержащие полифторарены, благодаря простоте введения серосодержащей функции и широким возможностям ее синтетической модификации.

В последнее время пристальное внимание химиков привлекают соединения, содержащие (фторалкил)тио заместители и, в частности, заместители, включающие дифторметильную группу. Это обусловлено несколькими причинами, основной из которых является потенциальная

легкость введения дифторметильной группы в остов молекулы с использованием производимого в промышленных масштабах дифторхлорметана. При этом необходимо отметить, что сульфоксиды, содержащие в ароматическом кольце четыре и более атомов фтора, практически не известны. Вместе с тем, такого рода соединения имеют большой потенциал для применения. Это позволяет с уверенностью утверждать, что разработка методов синтеза и изучение химических свойств дифторметилполифторарилсульфоксидов представляется актуальной и важной задачей современной химии фторароматических соединений.

В этой связи целью диссертационной работы Б.В. Кошечева стало развитие методов синтеза дифторметилполифторарилсульфоксидов и исследование их реакций с нуклеофильными реагентами.

Объективными предпосылками успешного достижения поставленной цели стали ранее полученные данные, описанные в литературе. Так, было известно, что дифторметилполифторарилсульфоксиды могут быть получены с помощью окисления соответствующих сульфидов. Однако в ходе анализа ранее опубликованных данных автором было отмечено, что в литературе было описано лишь два примера такого рода превращений, протекающих под действием дымящей азотной кислоты. Характерными реакциями полифторароматических соединений, к которым принадлежат и дифторметилполифторарилсульфоксиды, являются реакции нуклеофильного ароматического замещения, причем высокая электроноакцепторность дифторметилсульфининой группы должна способствовать протеканию реакций такого типа.

Наличие нескольких реакционных центров в молекулах дифторметилполифторарилсульфоксидов предполагает большое разнообразие химических превращений и открывает широкие возможности функциональной модификации данных соединений. Введение различных заместителей и изучение их влияния на протекание процессов

нуклеофильного замещения открывает возможность получение данных, которые могут служить основой для создания предсказательной базы для направленной функционализации подобных структур.

В рамках диссертационной работы автором впервые исследованы реакции дифторметилполифторарилсульфоксидов с широким кругом C-, N-, O-, или S-нуклеофилов. В случае дифторметилпентафторарилсульфоксида было показано, что нуклеофил преимущественно замещает атом фтора в положении 4 полифторированного ароматического кольца. В случае 4-замещённых дифторметилполифторарилсульфоксидов реакция идёт в основном по орто-положению относительно дифторметилсульфинильной группы, однако обнаружены примеры и ипсо-замещения вышеуказанной группы. Найдено, что в реакциях таких расмактриваемых сульфоксидов с гидроксидом натрия происходит образование гидропроизводных полифтораренов. Такие соединения образуются и при реакции 4-замещённых дифторметилполифторарилсульфоксидов с метилатом натрия.

Научная новизна диссертационной работы Б.В. Кощеева заключается в разработке метода синтеза представителей ряда неизвестного ранее класса соединений – (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и систематическом исследовании их реакционной способности в реакциях с нуклеофильными реагентами. Практическая ценность работы состоит в разработке методик синтеза функциональных производных (дифторметил)-(полифторарил)сульфоксидов, которые полезны для создания новых функциональных материалов, в частности, для получения спейсерных блоков для хромофоров, которые могут быть использованы в фотонике.

Стоит особо подчеркнуть еще один немаловажный результат работы Б.В. Кощеева, заключающийся в получении 62 новых соединений и исследование их свойств.

Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 170 схем и 16 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного

обзора (Глава 1), обсуждения полученных результатов (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), выводов, списка литературы (120 литературных источников). Список использованной в тексте работы нумерации химических соединений приведён в приложении. Литературный обзор охватывает литературу, посвященную синтезу и химическим свойствам фторированных алкиларилсульфоксидов.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде 3 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, и 11 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

Работа написана в классическом стиле, материал изложен ясно, хорошим литературным языком и хорошо структурирован. Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений. Строение полученных соединений подтверждено с помощью комплекса современных физико-химических методов исследований и результаты данных исследований не противоречат данным, полученным другими исследователями. Работа представляет собой выполненное на хорошем уровне научное исследование и убедительно демонстрирует высокую теоретическую подготовку и высокий уровень соискателя как химика – синтетика. Работа содержит незначительное количество опечаток.

При отсутствии принципиальных возражений к содержательной части диссертационной работы у оппонента при ознакомлении с диссертацией возникли следующие вопросы и замечания:

1. Оппонент не обнаружил в автореферате раздел, в котором описывается структура и объем диссертации, хотя такой раздел есть в тексте диссертации. Учитывая, что сейчас полный текст диссертации находится в свободном доступе, как и автореферат, не считаю это замечание критичным.

2. В тексте диссертации, правда нечасто, встречаются неудачные выражения. Например, «Увеличение количества атомов фтора приводит к ужесточению условий проведения реакции» (стр. 38).
3. На страницах 57–58 автором описывается взаимодействие (дифторметил)[4-(трифторметил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфана (111) со смесью азотной и серной кислотой. При этом отмечается, что с увеличением концентрации кислот возрастает скорость реакции. К сожалению, автор никак не комментирует заметное снижение выхода целевого продукта, наблюдаемое при этом.
4. На мой взгляд, не хватает развернутого комментария к результатам, представленным на схеме 115.
5. В тексте диссертации имеются опечатки, отсутствуют знаки препинания.

Замечания по диссертационной работе Кошечева Б.В. носят частный характер и не снижают ее ценности и благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований. В результате проведенных исследований автором получены интересные данные по серосодержащим фторароматическим соединениям, что является весомым вкладом в химию фторированных органических соединений.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, а список опубликованных работ свидетельствует о достаточной полной ее апробации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пунктов 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», введенного в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-квалификационной работой, содержащей

совокупность теоретических положений, квалифицируемых как вклад в химию серосодержащих фторароматических соединений. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Кощеев Борислав Вячеславович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник – заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа СО РАН, д.х.н., профессор РАН



Адонин Н.Ю.

«do» ноября 2020 г.

Подпись Адонина Н.Ю. **заверяю:**

Ученый секретарь Института катализа СО РАН, к.х.н.



Казаков М.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: adonin@catalysis.ru