

На правах рукописи



Кощеев Борислав Вячеславович

**СИНТЕЗ ДИФТОРМЕТИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ
РЕАКЦИИ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Научный руководитель:

Максимов Александр Михайлович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории галоидных соединений,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск

Официальные
оппоненты:

Розенцвейг Игорь Борисович

доктор химических наук, доцент,
заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией галогенорганических соединений,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), г. Иркутск

Адонин Николай Юрьевич

доктор химических наук, профессор РАН,
заместитель лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, г.н.с.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита состоится «11» декабря 2020 г. в 09:30 часов на заседании диссертационного совета Д003.049.01 при ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН по адресу 630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9, ученому секретарю диссертационного совета Д003.049.01; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «30» октября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Лузина Ольга Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Химия полифтораренов, развитие которой началось в 60-х годах XX века, является одним из ведущих направлений современной органической химии и привлекает к себе внимание как в России, так и за рубежом (страны Евросоюза, США, КНР, Япония и др.). Полифторарены и их производные нашли применение в медицине, сельском хозяйстве, в производстве полимеров, жидких кристаллов, полупроводников. Огромный интерес представляют *тиополифторарены* благодаря простоте введения серусодержащей функции, наряду с широкой возможностью модификации атома серы. Такие соединения используются в прикладных исследованиях в качестве компонентов дендронов, фоторезисторов, люминесцентных структур, компонентов наноразмерных частиц драгоценных металлов, препаратов для лечения рака, болезней глаз.

В последнее время представляет интерес получение полифтораренов, содержащих (фторалкил)*тио*заместитель. Значительное количество соединений, используемых в медицине и сельском хозяйстве, имеет в своём составе $-(\text{O})_n\text{R}_\text{F}$ группу, где $n = 0$ или 1, $\text{R}_\text{F} = \text{CFH}_2$, CF_2H , CF_3 или CH_2CF_3 . Среди представленных фторалкильных заместителей интерес представляет CF_2H группа, в частности, ввиду потенциальной легкости ее введения в остов молекулы с использованием промышленно доступного дифторхлорметана (фреон-22). При этом необходимо отметить, что сульфоксиды, содержащие 4 и более атомов фтора, практически неизвестны. В этой связи разработка методов синтеза и изучение химических свойств (диформетил)-(полифторарил)сульфоксидов является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. (Диформетил)(полифторарил)сульфоксиды могут быть получены с помощью окисления соответствующих сульфидов. Известно лишь два примера такого превращения действием $\sim 100\%$ HNO_3 , однако проведение реакции требует длительного времени (десятки часов). Синтез (диформетил)(полифторарил)сульфидов в свою очередь может быть осуществлен взаимодействием промышленно доступного дифторхлорметана с полифторарентиолами в щелочных условиях. Ранее в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН разработан метод получения полифторарентиолов, обеспечивающий синтетическую доступность широкого круга представителей этого класса соединений. Характерными реакциями полифторароматических соединений, к которым принадлежат и (диформетил)(полифторарил)сульфоксиды, являются реакции нуклеофильного ароматического замещения. Высокая электроноакцепторность диформетилсульфинильной группы может облегчить протекание реакций такого типа. Наличие нескольких реакционных центров в молекулах (диформетил)(полифторарил)сульфоксидов предполагает большое разнообразие химических превращений и открывает широкие возможности функциональной модификации данных соединений. Введение различных заместителей в ароматическое кольцо и изучение их влияния на протекание процессов нуклеофильного замещения позволит получить данные, которые могут служить основой для создания предсказательной базы для направленной функционализации подобных структур.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является развитие методов синтеза (диформетил)(полифторарил)сульфоксидов и исследование их реакций с нуклеофилами.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Расширение области применения реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов 100% HNO_3 и модификация синтеза с целью сокращения времени реакции;

2. Изучение реакций (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида, как простейшего представителя (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, с C-, N-, O- или S-нуклеофилами;

3. Исследование реакций 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными типами нуклеофилов;

4. Изучение влияния условий реакции (растворителя, температуры и т.д.) на протекание исследуемого процесса;

5. Выделение и характеристика продуктов превращений.

Научная новизна работы. Разработан метод получения (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, заключающийся в действии на соответствующие сульфиды смеси коммерчески доступных азотной и серной кислот. Впервые получен полифторарен, содержащий две сульфинильные группы. Синтезирован ряд новых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с заместителями в положении 4. Изучены реакции (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными нуклеофильными реагентами. Ранее химия этого класса соединений не исследовалась.

Показано, что в случае пентафторфенильного производного в основном происходит замещение атома фтора в положении 4 ароматического кольца, при этом в реакции с метиламином, как N-нуклеофилом, направление атаки зависит от полярности растворителя, а именно: в неполярных растворителях преимущественным местом атаки становится положение 2 ароматического кольца. Изучены реакции с различными нуклеофилами (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, содержащих заместитель, отличный от фтора в положении 4 полифторированного ароматического кольца, что дало возможность исследовать реакции нуклеофилов по другим реакционным центрам и изучить влияние заместителей на протекание таких процессов. В качестве субстратов были выбраны (дифторметил)(полифторарил)сульфоксиды, содержащие в положении 4 ароматического кольца атом водорода, акцепторную трифторметильную группу или донорную метоксигруппу. Показано, что в реакциях таких сульфоксидов с метиламином, аммиаком, гидросульфидом калия и этил-2-цианоацетатом происходит замещение атомов фтора только в *орто*-положении к сульфинильной группе.

При взаимодействии 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с одним эквивалентом фенолята натрия образуются как моно-, так и бисфеноксипроизводные. На примерах реакции с другими источниками фенолят-аниона показано, что на направление вхождения второй феноксигруппы влияет противолежащий катион. Для объяснения такого влияния предложена схема, включающая ассоциацию фенолята натрия с атомом кислорода сульфинильной группы. Изучено также взаимодействие 1-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(пентафторфенил)сульфинил]бензола с 1 экв. фенолята натрия. Показано, что неполярном бензоле основным направлением реакции является замещение атомов фтора в *орто*-положении к сульфинильной группе, тогда как в ацетонитриле атака нуклеофила протекает по *пара*-положению и сопровождается ипсо-замещением.

Показано, что при действии гидроксида натрия на (дифторметил)(полифторарил)сульфоксиды происходит замена дифторметилсульфинильной группы на водород и получаются гидропроизводные полифтораренов. При взаимодействии вышеуказанных сульфоксидов с метилатом натрия наблюдается как замещение фтора в *орто*-положении, так и образование гидропроизводных полифтораренов. Последний процесс более предпочтителен при увеличении акцепторного характера группировки в положении 4 или проведении реакции в более полярном растворителе. Показано, что реакция 4-трифторметильного производного с 2-меркаптоэтанолом как S-нуклеофилом в ацетонитриле приводит к замещению дифторметилсульфинильной группы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Фундаментальная ценность работы заключается в разработке метода синтеза представителей ряда неизвестного ранее класса соединений – (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и систематическом исследовании их реакционной способности в реакциях с нуклеофилами. Практическая ценность заключается в разработке методик синтеза функциональных производных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, ряд из которых может быть полезен для создания новых материалов, в частности, для получения спейсерных блоков для хромофоров, которые могут быть использованы в фотонике.

Методология и методы исследования. Для решения первой из поставленных задач использовался метод окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов азотной кислотой. Исследование реакционной способности (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов включало в себя изучение реакций наиболее простого представителя таких соединений – (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с различными C-, N-, O- и S-нуклеофилами, а также поведения 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов под действием нуклеофилов различной природы. Изучалось направление атаки нуклеофила в зависимости от условий реакции и заместителя в ароматическом кольце. Применялись современные методы химического эксперимента, методы индивидуализации химических соединений (перегонка, сублимация, тонкослойная и колоночная хроматография, кристаллизация, экстракция), физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений (спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , УФ-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрия высокого разрешения, газовая хроматография, элементный анализ).

Положения, выдвигаемые на защиту.

1. Увеличение концентрации катиона нитрония способствует сокращению времени реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов азотной кислотой.

2. Реакции (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с различными нуклеофилами, за исключением гидроксида натрия, протекают в основном по положению 4 ароматического кольца.

3. В реакциях 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными нуклеофилами происходит замещение атома фтора, находящегося в *орто*-положении по отношению к дифторметилсульфинильной группе, наблюдается также дизамещение с образованием, как правило, 2,6-производных.

4. В реакциях (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле, независимо от природы заместителя в положении 4, происходит замена сульфинильной группы на водород с образованием гидрополифтораренов.

5. При взаимодействии 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия помимо замещения атомов фтора на метокси-группу также наблюдается замена сульфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

Степень достоверности и апробация результатов. Структуры всех соединений достоверно установлены спектральными и аналитическими методами. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, а также результаты работы апробированы на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2015), IX международная конференция молодых учёных по химии “Менделеев-2015” (Санкт-Петербург, 2015), 53-я международная научно-студенческая конференция “МНСК-2015” (Новосибирск, 2015), XXV Менделеевская конференция молодых учёных (Томск, 2015), 54-ая международная научно-студенческая конференции “МНСК-2016” (Новосибирск, 2016), XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных “Перспективы развития фундаментальных наук” (Томск, 2016), кластер конференций «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016), Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2017), Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский – 2017» (Иркутск, 2017), Всероссийская молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2018). Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2020).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение к работе содержит представления об актуальности, цель, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы. Глава 1 знакомит с литературными данными о синтезе и химических свойствах фторсодержащих алкиларилсульфоксидов. Глава 2 повествует о результатах выполненного исследования. Обсуждаются особенности и пути протекания реакций. Глава 3 содержит экспериментальные данные, а также спектральные и другие характеристики полученных в работе соединений. В приложениях приведена нумерация соединений и эксперименты по исследованию биологической активности.

1. Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов

Ранее взаимодействием соответствующих сульфидов со 100% азотной кислотой были получены (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксид (1) и (дифторметил)-(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксид (2). Данная реакция нами была распространена на 4-замещённые (дифторметил)(полифторарил)сульфиды, содержащие устойчивую к действию 100% HNO_3 группировку в положении 4. Таким образом из соответствующих сульфидов были получены сульфоксиды **3-5** (Схема 1). Аналогичным образом был получен сульфоксид **6** – первый пример биссульфоксида в полифторароматическом ряду (Схема 1).

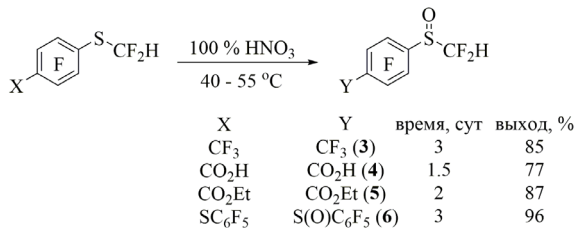


Схема 1. Получение сульфоксидов **3-6**

Стоит отметить, что при увеличении акцепторного характера группировки в положении 4 наблюдалось увеличение времени протекания реакции в схожих температурных условиях.

Считается, что ключевой промежуточной частицей, отвечающей за образование сульфоксидов, является катион нитрония. Повышение концентрации последнего в реакционной среде, например, добавлением серной кислоты, может привести к ускорению данной реакции. Действительно, было показано, что действие смеси 70 % азотной и 90 % серной кислот в соотношении 1 : 3 по объёму на (дифторметил)-(полифторарил)сульфиды в течение нескольких часов даёт соответствующие сульфоксиды (Схема 2). На примере сульфоксида **3** было показано, что увеличение концентрации кислот приводит к уменьшению времени реакции. (Схема 2).

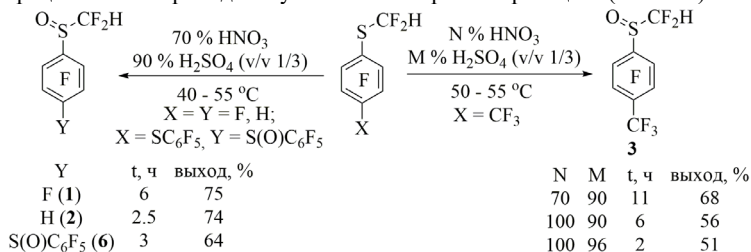


Схема 2. Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфидов с HNO₃ и H₂SO₄

Стоит отметить, что реакции вышеуказанных сульфидов со 100% HNO₃ при близкой температуре протекали значительно медленнее и занимали от 20 часов до 3 суток соответственно.

2. Реакции (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами.

2.1. Взаимодействие сульфоксида **1** с нуклеофилами

В первую очередь были изучены реакции нуклеофильного замещения наиболее простого представителя (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов – сульфоксида **1**. Влияние акцепторной дифторметилсульфинильной группы может благоприятствовать протеканию реакций с нуклеофилами.

В реакции соединения **1** с S-нуклеофилами – гидросульфидом калия в i-PrOH и пентафторбензолтиолом в присутствии K₂CO₃ в ДМФА происходит замещение атома фтора в положении 4 с образованием соединений **7** и **8** соответственно (Схема 3). При взаимодействии сульфоксида **1** с C-нуклеофилом – этил-2-цианоацетатом в присутствии K₂CO₃ в ДМФА также наблюдается замещение фтора в положении 4,

приводящее к эфиру **9** (Схема 3). В реакции сульфоксида **1** с водным раствором метиламина, как N-нуклеофила, в ацетонитриле в качестве основного продукта образуется *para*-замещённый анилин **10**. В реакционной смеси в небольшом количестве также обнаружен изомерный *орто*-замещённый анилин **11**. Соотношение **10** и **11** составило 87 : 13 (Схема 3). В литературе известно, что в реакциях кислородсодержащих полифторароматических соединений с аминами отмечалось изменение относительного количества *орто*-изомера при изменении полярности растворителя. В этой связи мы исследовали взаимодействие сульфоксида **1** с метиламином в менее полярных хлористом метиле и гексане, в результате чего были получены смеси, содержащие в основном анилин **11**. (Схема 3)

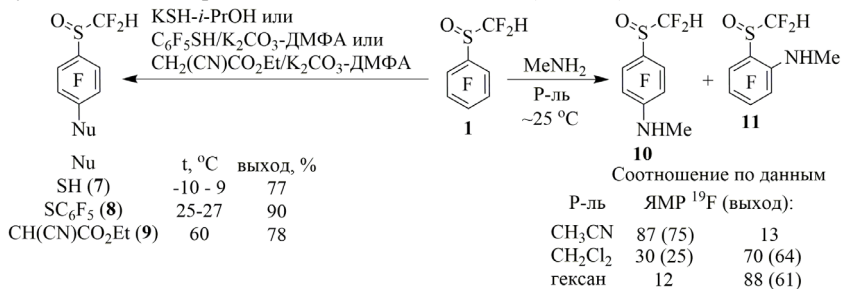


Схема 3. Взаимодействие сульфоксида **1** с S-, C-, N-нуклеофилами

Показано, что реакция сульфоксида **1** с O-нуклеофилами – фенолятом натрия в H₂O, пентафторфенолятом калия в ДМФА и метилатом натрия в MeOH приводит к *para*-замещённым производным **12-14** соответственно (Схема 4). Но при взаимодействии сульфоксида **1** с NaOH в водном ацетонитриле (78%) неожиданно оказалось, что продуктом данной реакции является пентафторбензол (**15**) (Схема 4).

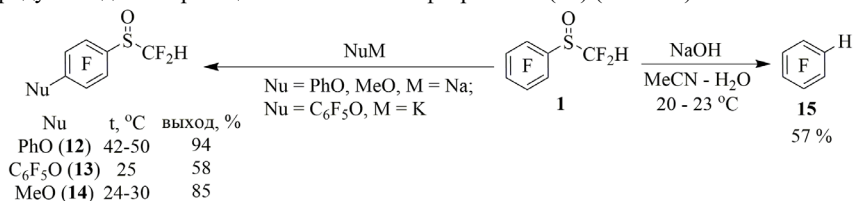


Схема 4. Взаимодействие сульфоксида **1** с O-нуклеофилами

Возможная схема образования арена **15** рассмотрена в разделе 2.2.4. В данной реакции, согласно ЯМР ¹⁹F и ¹H водного слоя реакционной смеси, образуется также дифторметансульфинат натрия (**16**).

Таким образом, можно сказать, что взаимодействие соединения **1** с различными нуклеофильными реагентами в полярных растворителях приводит в основном к замещению атома фтора в положении 4 ароматического кольца.

2.2. Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами.

В предыдущем разделе было показано, что реакции (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида (**1**) с нуклеофилами, протекают в основном по *para*-положению

ароматического кольца, в связи с чем представляло интерес изучение реакционной способности (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, содержащих в положении 4 заместитель, препятствующий нуклеофильному замещению по этому положению, по отношению к нуклеофилам, а также направления атаки нуклеофила в таких реакциях.

2.2.1 Взаимодействие с этил-2-цианоацетатом как C-нуклеофилом

Показано, в реакциях сульфоксидов **2**, **3** и **14** с этил-2-цианоацетатом, как C-нуклеофилом, в присутствии K_2CO_3 происходит замещение фтора в положении 2 ароматического кольца, в результате чего были получены производные **17-19** соответственно (Схема 5).

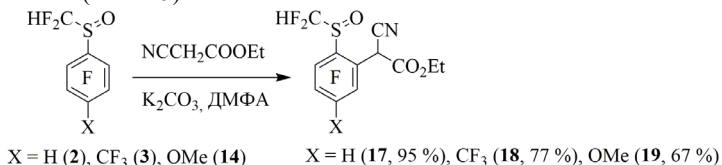


Схема 5. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{S(O)CF}_2\text{H}$ с этил-2-цианоацетатом

2.2.2. Реакции с N-нуклеофилами

Схожим образом протекают реакции сульфоксидов **2**, **3** и **14** с водным метиламином в различных растворителях, и, таким образом, были получены анилины **20-22** соответственно (Схема 6). Соединения **20** и **21** в более жёстких условиях способны далее реагировать с метиламином, в результате чего происходит замещение атома фтора в *ortho*-положении к сульфонильной группе, что привело к диаминам **23** и **24** соответственно (Схема 6). В случае анилина **22** происходит осмеление реакционной массы.

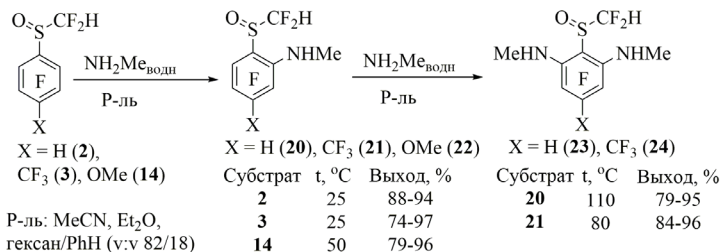


Схема 6. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{S(O)CF}_2\text{H}$ с метиламином

Взаимодействие сульфоксида **3** с водным аммиаком в ацетонитриле преимущественно приводит к образованию анилина **25**. При этом в качестве побочного продукта образуется гидропроизводное **26**, что, по-видимому, связано со взаимодействием аммиака и воды (Схема 7). Для того, чтобы исключить влияние воды на протекание процесса, мы проводили реакции соединений **2** и **3** с аммиаком в безводных средах, в результате чего получены исключительно анилины **27** и **25** соответственно (Схема 7).

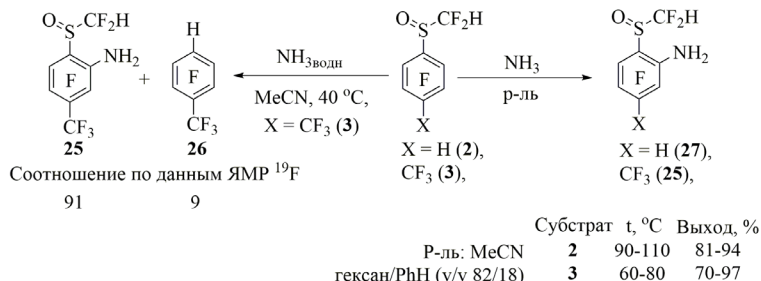


Схема 7. Взаимодействие сульфоксидов **2** и **3** с NH_3

При взаимодействии метоксипроизводного **14** с аммиаком в неполярных растворителях получается целевой анилин **28**, однако при проведении этой реакции в MeCN образуется не только **28**, но и метиланилин **22**, а также фенол **29** (Схема 8). Полученный результат свидетельствует о том, что исходный арен **14** выступает в данном процессе в качестве метилирующего агента.

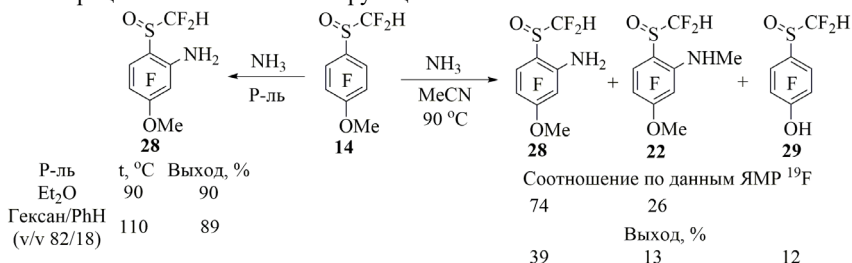


Схема 8. Взаимодействие арена **14** с NH_3 в MeCN

2.2.3. Взаимодействие 4-замещенных

(дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с О-нуклеофилами

2.2.3.1. Реакции с ароматическими О-нуклеофилами

При взаимодействии сульфоксида **2**, содержащего в положении 4 атом водорода, с 1 экв. PhONa в условиях, аналогичных реакции соединения **1** (Схема 4), образуется монофеноксипроизводное **30** наряду с незначительными количествами бисфеноксипроизводного **31** и 1,2,4,5-тетрафторбензола (**32**) при полуконверсии исходного соединения (Схема 9). Образование последнего можно объяснить наличием в реакционной среде гидроксид-аниона, который появляется в результате гидролиза PhONa. Для того, чтобы избежать образования арена **32**, реакции сульфоксида **2** с фенолятом натрия проводили в безводных средах.

Показано, что сульфоксид **2** реагирует с 1 экв. PhONa в PhH или MeCN при нагревании до 65 °C, либо в Et₂O при кипячении с образованием соединений **30** и **31**, при этом остается исходное соединение (Схема 9). Взаимодействие сульфоксида **2** с 2 эквивалентами PhONa даёт исключительно арен **31** (Схема 9).

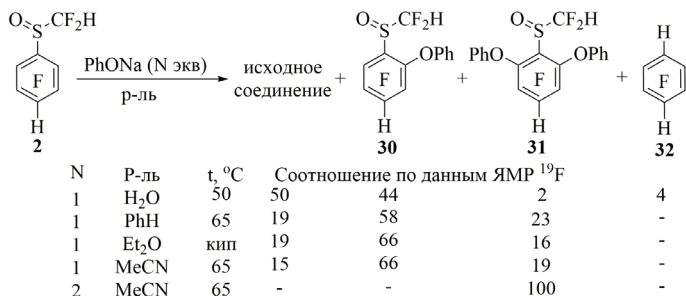


Схема 9. Взаимодействие сульфоксида **2** с PhONa

При взаимодействии сульфоксида **3** с 1 экв. PhONa в воде получена смесь, состоящая из исходного соединения, монофеноксипроизводного **33** в качестве основного продукта, а также 2,6- и 2,5-бис(фенокси)производных - **34** и **35**. В реакционной смеси было также обнаружено гидропроизводное **26** (Схема 10). Реакция сульфоксида **3** с 1 экв. PhONa в PhH или эфире привела к образованию смесей, состоящих из соединений **33**, **34**, а также исходного соединения (Схема 10). В реакции сульфоксида **3** с 2 эквивалентами фенолята натрия в Et₂O единственным продуктом реакции является феноксипроизводное **34** (Схема 10). В то же время, при взаимодействии сульфоксида **3** с фенолятом натрия в полярном ацетонитриле наряду с образованием соединений **33** и **34** даёт также, как и в реакции в воде, в небольшом количестве феноксипроизводное **35** (Схема 10). При использовании 2 экв. PhONa в MeCN удалось добиться полной конверсии сульфоксида **3** в смесь бисфеноксипроизводных **34** и **35** в соотношении 64:36 (Схема 10).

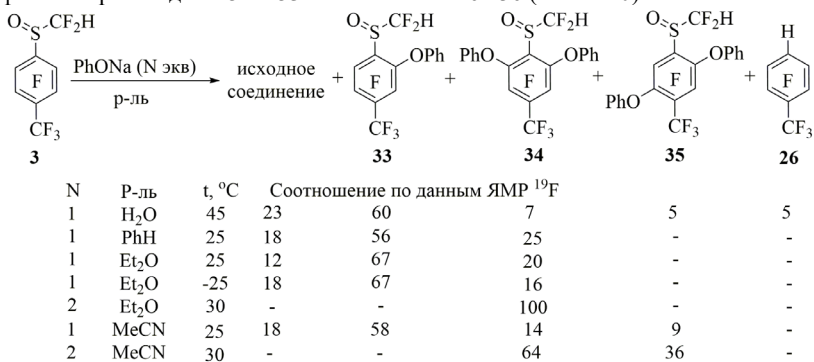
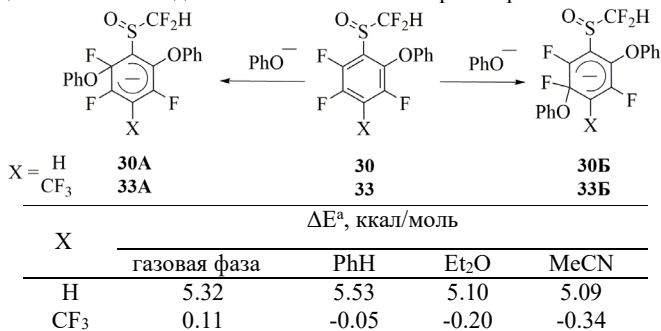


Схема 10. Взаимодействие сульфоксида **3** с PhONa

Образования гидропроизводных **26** и **32** в реакциях сульфоксидов **2** и **3** с PhONa в безводных условиях зафиксировано не было.

С целью интерпретации экспериментальных данных по ориентации при образовании бисфеноксипроизводных в рассматриваемых реакциях были проведены

квантово-химические расчёты¹. В качестве модельной реакции взят процесс замещения атома фтора фенолят-анионом в монофеноксипроизводных **30** и **33**. Согласно расчётам разниц энергий образования σ -комплексов, проведённым с учётом влияния среды, атака фенолят-анионом положения 6 соединения **30** на ~5 ккал/моль более выгодна, чем атака положения 5. В то же время, согласно расчетам, энергии σ -комплексов **A** и **Б** из арена **33** близки (Схема 11). Таким образом, ожидаемым результатом реакции сульфоксида **30** с фенолят-анионом должно быть образование соединения **31**, а реакции сульфоксида **33** – смеси соединений **34** и **35** в любых растворителях.



^a $\Delta E = E(\text{Б}) - E(\text{A})$

Схема 11 и Таблица 1. Квантово-химические расчёты устойчивости σ -комплексов.

Вероятно, на направление реакции может влиять координация связанного с фенолятом атома натрия с молекулой сульфоксида. Для подтверждения вышесказанного, необходимо было провести реакции сульфоксидов **30** и **33** с таким источником фенолят-аниона, в котором катион в значительно меньшей степени мог бы ассоциироваться с фенолят-анионом нежели катион натрия. Таким катионом является, например, катион алкиламмонийного типа, в котором положительный заряд экранируется алкильными группами.

В качестве реагента такого типа была использована смесь фенола и ДБУ. В случае сульфоксида **30** в PhH или MeCN такая реакция даёт исключительно арен **31**. Однако в случае сульфоксида **33** арены **34** и **35** были получены в соотношении 72 : 28 и 64 : 36 в неполярных PhH и Et₂O, и в одинаковом соотношении в случае полярного MeCN.

В качестве другого реагента такого же типа использовался бензилтриэтиламмоний фенолят. Проведение реакций с этим реагентом в обычных условиях давало значительное осомление реакционной массы. В этой связи реакции проводились при пониженной температуре и с недостатком данной соли. Взаимодействие сульфоксида **33** с 0.45 экв. [NBnEt₃]⁺[OPh]⁻ в Et₂O привело к образованию аренов **34** и **35** в соотношении 28 : 13, в то же время реакция с 0.30 экв. [NBnEt₃]⁺[OPh]⁻ дала **34** и **35** в одинаковых количествах. (Схема 12).

¹ Квантово-химические расчёты выполнены к.х.н. Андреевым Р.В.

		Реагент		Р-ль		t, °C		Соотношение согласно ЯМР ¹⁹ F	
		р-ль						исходное соединение	
Н (30)									
CF ₃ (33)									

ацетилхлорида, в результате чего сульфинильные группы продуктов реакции были восстановлены. Контрольный эксперимент по восстановлению чистого биссульфооксида **6** при помощи AsCl дал сульфид **36** с 92 % выходом (Схема 14).

Восстановление реакционной массы, полученной в результате взаимодействия соединения **6** с фенолятом натрия в неполярном PhH , привело к образованию монофеноксипроизводного **37** в качестве основного продукта, наряду с бисфеноксипроизводными **38** и **39** и сульфидом **36** (Схема 14). Таким образом, в данной реакции наблюдается специфическое замещение атома фтора в *орто*-положении относительно сульфинильной группы. Схему такой реакции можно представить по аналогии со Схемой 13. В большей степени наблюдается замещение атома фтора, находящегося в *орто*-положении к диформетилсульфинильной группе, которая, скорее всего, является более стерически доступной нежели диарилсульфинильная.

Проведение подобной реакции в полярном MeCN привело к смеси, содержащей сульфид **40**, как основной компонент, и продукты *unco*-замещения – феноксипроизводные **41** и **42**, а также сульфид **36** и в незначительном количестве соединение **37** (Схема 14). Таким образом, реакция в основном протекает по *para*-положению относительно сульфинильных групп вне зависимости от природы уходящей группы.

Выход соединений **36–42** был рассчитан при помощи ЯМР ^{19}F с использованием внутреннего стандарта. Строение данных соединений, за исключением известного в литературе **36**, было подтверждено встречным синтезом.

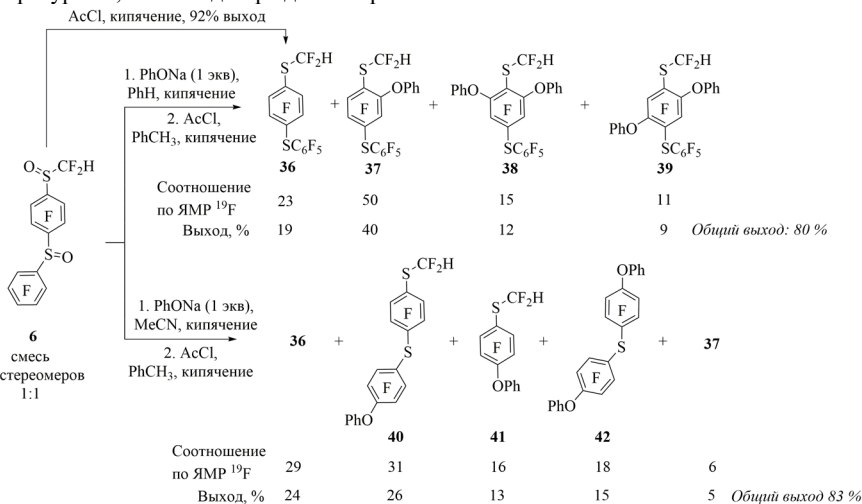


Схема 14. Взаимодействие биссульфооксида **6** с PhONa

Высокая реакционная способность (диформетил)(полифторарил)сульфооксидов по отношению к фенолят-аниону позволила полагать, что такие соединения могут реагировать и с похожими по строению нуклеофилами, например пентафторфенолят-анионом. Однако взаимодействие сульфооксида **3** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$ в Et_2O или PhH не идёт даже

при кипячении. При проведении такой реакции в 1,4-диоксане при кипячении в течение 4 суток удалось получить смесь, содержащую соединения **43** и **44** (Схема 15).



Схема 15. Взаимодействие сульфоксида **3** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$

Следует отметить, что сульфоксид **2** не взаимодействует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$ в подобных условиях, а проведение реакции в ДМФА при 130°C приводит к осмолению реакционной смеси.

2.2.3.2. Реакции с гидроксидом натрия

В рамках данной работы были изучены реакции 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия. Ввиду необычного направления превращения, реакция была изучена на широком круге примеров (Схема 16). Во всех случаях наблюдалось расщепление $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ связи, в результате чего были получены гидропроизводные полифтораренов. Таким способом были синтезированы арены **26**, **32**, **45**, **46**, соединения **47-49** после подкисления реакционной массы, а также труднодоступные полифторированные соединения **50** и **51**. Реакция эфира **5** с NaOH также привела к гидролизу этоксикарбонильной группы, в результате чего получена кислота **49** (Схема 16). В результате реакции по данным ЯМР ^1H и ^{19}F во всех смесях образуется сульфидат **16**.

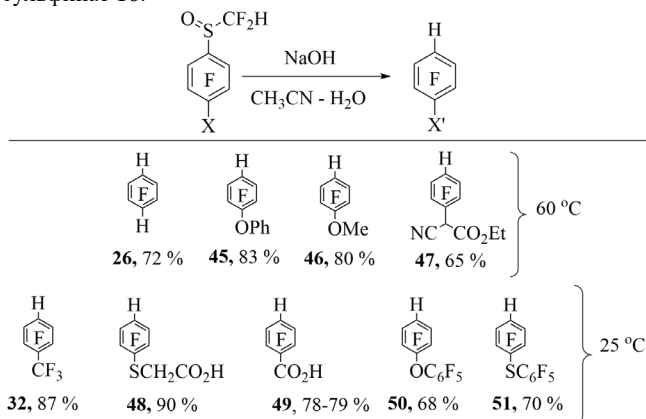


Схема 16. Взаимодействие $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SOCF}_2\text{H}$ с NaOH

В аналогичной реакции изучено поведение биссульфоксида **6**, обладающего двумя сульфониальными группами. Показано, что при его взаимодействии с 1.2 экв NaOH при 25°C образуется смесь, состоящая в основном из арена **15** и сульфоксида **2**, наряду с сульфоксидом **52**. При увеличении количества NaOH до 2 экв. в реакционной смеси

присутствуют только соединения **2**, **15** и **32**. Повышение температуры до 60 °С приводит к аренам **15** и **32** в практически равном соотношении (Схема 17).

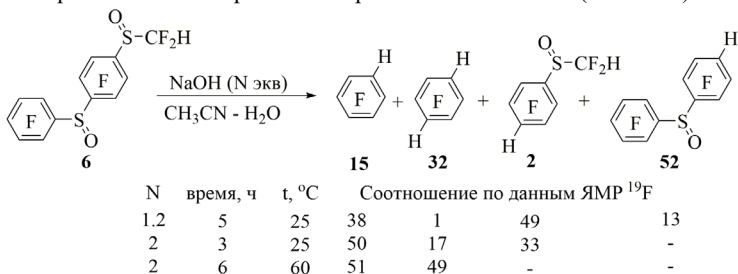


Схема 17. Взаимодействие бисульфоксида **6** с NaOH

2.2.3.3. Реакции с метилатом натрия

Изучены реакции некоторых 4-замещённых (диформетил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия. При взаимодействии сульфоксида **3** с 1 экв. MeONa в метаноле, в условиях реакции соединения **1** (раздел 2.1), при полной конверсии исходного сульфоксида была получена смесь, содержащая в основном арен **26** и сульфинат **53**, наряду с диметоксипроизводными **54** и **55**. При проведении такой реакции при 0 °С наряду с указанными продуктами образуется в заметном количестве монометоксипроизводное **56** (Схема 18). Наличие значительного количества бисметоксипроизводных даёт повод полагать, что в реакцию, вероятно, вступает растворитель. В этой связи было исследовано протекание данного процесса в других средах. Оказалось, что в близком по полярности к MeOH ацетонитриле образуется смесь, состоящая только из арена **26** и сульфината **53**. При взаимодействии сульфоксида **3** с 1 экв. MeONa в менее полярных эфире или смеси гексан/PhH (v/v 82:18) помимо **26** и **53**, в небольших количествах образуются арены **56** и **54** (Схема 18).

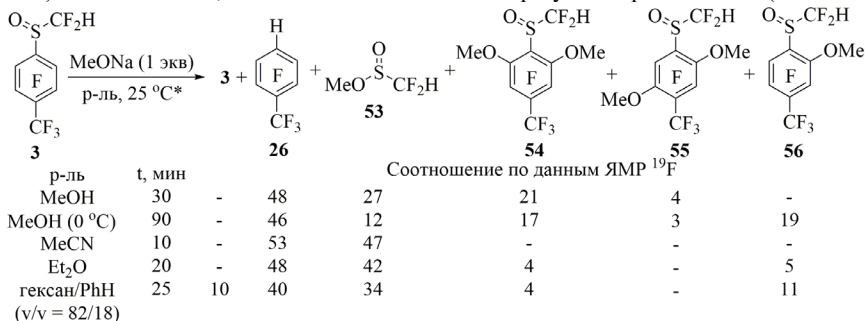


Схема 18. Взаимодействие сульфоксида **3** с MeONa

Рассмотрены реакции сульфоксидов **2** и **14**, содержащих в своём составе атом водорода или метокси-группу соответственно, с MeONa. Так, взаимодействие **2** с 1 экв. MeONa в MeCN характеризуется в основном образованием арена **32** и сульфината **53**, в то же время при проведении превращения в неполярных растворителях основными продуктами являются метоксипроизводные **57** и **58** (Схема 19). При взаимодействии **14**,

содержащего донорный заместитель, с MeONa в MeCN получена смесь, содержащая в основном анизол **46** и сульфинат **53**. При проведении реакции в эфире или смеси гексан/PhH реакция практически полностью протекает в сторону **59** и **60** (Схема 19).

$\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2\text{H}$ 		$\xrightarrow[\text{p-ль, 25 } ^\circ\text{C}]{\text{MeONa (1 экв)}}$		исходное соединение		H 	$\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2\text{H}$ 	$\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2\text{H}$ 	$\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2\text{H}$ 
X = H (2), OMe (14)				Соотношение по данным ЯМР ^{19}F					
p-ль	t, ч	2	32	53	57	58	Соединения X = H		
MeCN	1	3	46	40	10	1			
Et ₂ O	1.5	6	19	9	55	10			
гексан/PhH (v/v = 82/18)	2	14	13	8	58	8	Соединения X = OMe		
		14	46	53	59	60			
MeCN	2	3	43	35	17	3			
Et ₂ O	2.5	6	10	2	70	12			
гексан/PhH (v/v = 82/18)	3	10	6	2	73	9			

Схема 19. Взаимодействие сульфоксидов **2** и **14** с MeONa

В целом можно заключить, что при взаимодействии 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия происходит не только замещение атомов фтора в ароматическом кольце, но и замена дифторметилсульфинильной группы на водород. Доля последнего процесса возрастает при увеличении полярности растворителя, а также при повышении акцепторности полифторированного ароматического кольца.

2.2.4. Об образовании гидропроизводных полифтораренов

Все рассмотренные реакции сульфоксида **1** протекают по 4 положению фторированного кольца, за исключением реакции с NaOH, которая дает пентафторбензол **15**. В целом поведение соединения **1** хорошо согласуется с литературными данными для пентафторбензальдегида, который реагирует с жёсткими нуклеофилами, в частности с OH^- , по карбонильной группе, в то время как мягкие нуклеофилы атакуют полифторароматическое кольцо. Таким образом, можно предположить, что в случае (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов атом серы становится более жёстким центром, чем ароматическое кольцо из-за наличия у него атома кислорода и акцепторной дифторметильной группы.

Метилат-анион также является достаточно жестким нуклеофилом, однако в монозамещённых полифторароматических соединениях атака нуклеофила в наибольшей степени осуществляется в *para*-положение относительно заместителя. Протекание этого процесса значительно облегчается при наличии акцепторных заместителей в кольце, каковым является дифторметилсульфинильная группа. Ввиду этого взаимодействие соединения **1** с метилатом натрия протекает по ароматическому кольцу.

В случае 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов *para*-положение блокировано для процесса нуклеофильного замещения, поэтому возрастает возможность атаки заряженным нуклеофилом атома серы.

Образование гидропроизводных полифтораренов под действием гидроксида или метилата натрия можно представить следующей схемой (Схема 20).

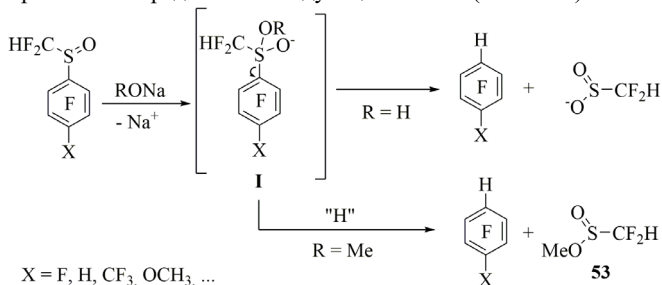


Схема 20. Возможная схема гидроdesульфирования сульфоксидов действием NaOH и NaOCH₃

При атаке молекулы полифторарена по атому серы, вероятно, образуется анион (I). Далее он может распадаться с образованием в конечном итоге полифторарена. В случае гидроксид-аниона процесс распада значительно облегчается за счет достаточно кислого атома водорода гидроксильной группы аниона (I). Это предположение согласуется с экспериментальными данными, представленными в разделе 2.2.3.2.

В случае метилат-аниона на процесс распада аниона (I) возможно более заметное влияние природы ароматического кольца. Такое предположение подтверждается данными раздела 2.2.3.3, из которых видно относительное увеличение количества гидропроизводного при повышении акцепторности ароматического кольца. При распаде аниона (I) в данном случае образуется сульфат **53** и соответствующий гидрополифторарен. Альтернативным процессом при взаимодействии метилата натрия с 4-замещёнными (диформетил)(полифторарил)сульфоксидами является нуклеофильное замещение атома фтора ароматического кольца. В малополярных растворителях такое протекание процесса облегчается за счет координации метилата натрия с атомом кислорода, которая должна способствовать атаке по *орто*-положениям ароматического кольца по схеме, аналогичной представленной для фенолята натрия (Схема 13, раздел 2.2.3.1).

2.2.5. Взаимодействие 4-замещённых

(диформетил)(полифторарил)сульфоксидов с KSH и 2-меркаптоэтанолом

В реакции сульфоксида **3** с гидросульфидом калия, согласно ЯМР ¹⁹F, наблюдалось замещение атома фтора в положении 2, однако выделить продукт не удалось. В этой связи к смеси, полученной в результате взаимодействия KSH с соединением **3**, после достижения полной конверсии добавлялся иодметан. Это привело к образованию сульфида **61**. Подобным образом из сульфоксида **2** был получен сульфид **62** (Схема 21).

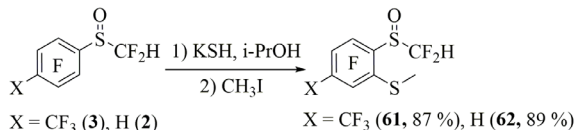


Схема 21. Взаимодействие сульфоксидов **2** и **3** с KSH и иодметаном

При взаимодействии сульфоксида **2** с амбидентным нуклеофилом – 2-меркаптоэтанолом в присутствии NEt₃ при -5 – 0 °С происходит замещение атома фтора при *орто*-положении с образованием спирта **63**. Однако в качестве побочного продукта получается также арен **32**. При проведении такой реакции при -30 - -25 °С доля гидропроизводного незначительно снижается (Схема 22). В то же время взаимодействие сульфоксида **3**, содержащего акцепторную трифторметильную группу, с 2-меркаптоэтанолом в присутствии NEt₃ неожиданно преимущественно приводит к *ipso*-замещению дифторметилсульфинильной группы, при этом образуется спирт **64** в качестве основного продукта. Другим продуктом реакции является арен **26** (Схема 22). При понижении температуры доля гидропроизводного также уменьшается.

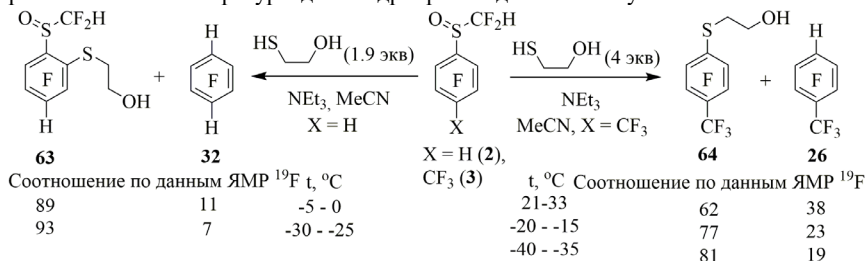


Схема 22. Взаимодействие сульфоксидов **2** и **3** с 2-меркаптоэтанолом

Образование гидрополифтораренов **32** и **26** в реакциях с 2-меркаптоэтанолом можно объяснить атакой атомом кислорода нуклеофила по атому серы субстрата по схеме, аналогичной предложенной для метилат-аниона в разделе 2.2.4. В пользу этого говорит большая доля гидропроизводного в реакционной смеси для соединения **3**, содержащего акцепторную трифторметильную группу, нежели для соединения **2**.

Введение акцепторной трифторметильной группы в полифторированное ароматическое кольцо, вероятно, увеличивает дефицит электронной плотности на атоме углерода, связанного с атомом серы, так что атака S-нуклеофилом протекает именно по этому положению кольца и приводит к *ipso*-замещению дифторметилсульфинильной группы. Аналогичный процесс отмечен нами и в реакции биссульфоксида **6** с фенолятом натрия (раздел 2.2.3.1).

3. Возможное практическое приложение результатов диссертационной работы

Как было сказано выше, полифторированные соединения представляют интерес для получения новых материалов, в частности спейсерных блоков для донорно-акцепторных хромофоров. Важным требованием к ядру такого блока является взаимная мета-ориентация функциональной группы, связывающей с хромофором, и линкерных групп. Перспективным методом получения предшественников таких ядер может быть введение нуклеофилов в полифторароматический субстрат.

В ходе данной работы нами было замечено, что в реакциях 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов преимущественно происходит 2,6-ориентация двух входящих нуклеофильных групп. В этой связи мы предположили, что такие сульфоксиды могут быть пригодны для получения предшественников ядер спейсерных блоков. В качестве модельной нами изучена реакция сульфоксида **4**, обладающего пригодной для связывания с хромофором карбоксильной группировкой, с метилатом натрия. При взаимодействии данных реагентов в соотношении 1:2 при комнатной температуре была получена смесь, преимущественно состоящая из монометоксипроизводного **65** (Схема 23). Реакция сульфоксида **4** с 3 экв MeONa при 45 °С даёт кислоту **66** (Схема 23). Мы предположили, что в подобном ключе будет протекать реакция сульфоксида **4** с другим О-нуклеофилом и одновременно потенциальной линкерной группой – 2-гидроксиэтилатом натрия. И, в самом деле, в реакции с 3 экв. данного нуклеофила была получена кислота **67** с выходом 85 % (Схема 23).

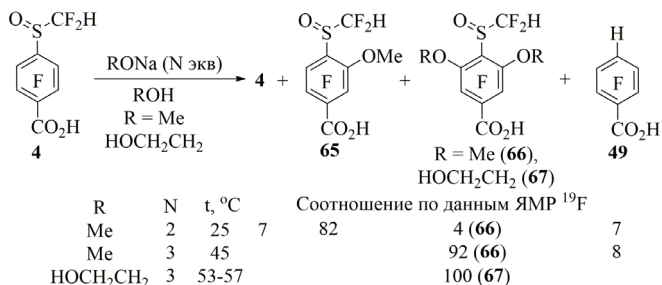


Схема 23. Взаимодействие сульфоксида **4** с RONa

С целью получения предшественника спейсерного блока было изучено поведение сульфоксида **9** в реакции с 2-меркаптоэтанолом. В таком превращении в условиях, близких к аналогичной реакции сульфоксида **2**, было получено соединение **68** (Схема 24). Однако, попытка введения второй молекулы нуклеофила в данных условиях оказалось безуспешной, а при повышении температуры наблюдалось осмоление реакционной массы. Однако при замене основания удалось получить целевое производное **69** (Схема 24).

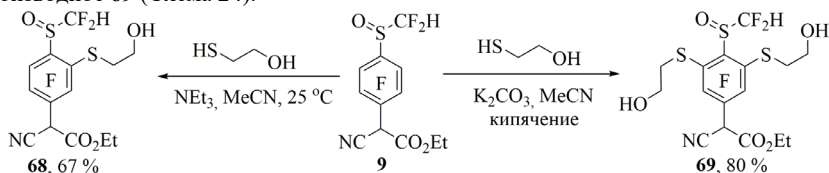


Схема 24. Взаимодействие сульфоксида **9** с 2-меркаптоэтанолом

Соединения **67** и **69** отвечают требованиям к предшественникам ядер спейсерных блоков.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза ранее неизвестных (дифторметил)-4-трифторметил-, 4-карбоксии-, 4-этоксикарбонилтетрафторфенилсульфоксидов с выходами 77-82%

окислением соответствующих 4-замещенных (дифторметил)(тетрафторфенил)сульфидов 100% HNO_3 . Найдено, что время реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов азотной кислотой уменьшается в присутствии серной кислоты. Впервые получен (дифторметил){4-[(пентафторфенил)сульфинил]тетрафторфенил}сульфоксид - полифторароматическое соединение, содержащее две сульфоксидные группы.

2. Обнаружено, что при взаимодействии (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с KSH , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$, $\text{NCCCH}_2\text{COOEt}$, PhONa , $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$ и CH_3ONa в полярных растворителях (ДМФА, спирты, H_2O) основным направлением является замена атома фтора в 4 положении. Реакция с метиламином в ацетонитриле дает 4-метиламино-, а в неполярных CH_2Cl_2 и гексане – 2-метиламинопроизводное в качестве основного продукта.

3. Установлено, что в реакциях 4-замещенных (дифторметил)-(полифторарил)сульфоксидов с KSH , $\text{NCCCH}_2\text{COOEt}$, NH_3 , MeNH_2 , PhONa , $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$, независимо от полярности растворителя, нуклеофил замещает атом фтора, находящийся в *орто*-положении по отношению к дифторметилсульфинильной группе. В этих реакциях наблюдается также дизамещение с образованием, как правило, 2,6-производных.

4. Обнаружено, что при взаимодействии (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле при 25°C происходит замена сульфинильной группы на водород с образованием гидрополифтораренов с выходами 57-90% вне зависимости от природы заместителя. При наличии в положении 4 полифторароматического кольца атома водорода или донорных заместителей (MeO , PhO) процесс протекает аналогично, но требует повышенной температуры (60°C).

5. Найдено, что в реакциях 4-Х-замещенных ($\text{X} = \text{H}$, CF_3 , OCH_3) (дифторметил)-(тетрафторфенил)сульфоксидов с метилатом натрия в CH_3CN , Et_2O и смеси гексан/бензол наблюдается, помимо замещения атомов фтора на метокси-группу, замена сульфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

6. На примерах реакций (дифторметил)(4-трифторметилтетрафторфенил)сульфоксида с 2-меркаптоэтанолам и (дифторметил){4-[(пентафторфенил)сульфинил]}тетрафторфенилсульфоксида с фенолятом натрия в ацетонитриле обнаружено замещение дифторметилсульфинильной группы на нуклеофил.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е., Шелковников, В.В. Взаимодействие дифторметил(пентафторфенил)сульфоксида с нуклеофилами. Журн. Орг. Хим. – 2017. – Т. 53 – В. 7. – С 1001-1005. [Koshcheev, B.V., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Shelkovnikov V.V. Reaction of difluoromethyl pentafluorophenyl sulfoxide with nucleophiles. Russ. J. Org. Chem. – 2017. – V. 53. – I. 7. – P. 1012-1016. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070428017070089>]
2. Koshcheev, B.V., Bredikhin, R.A., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Shelkovnikov, V.V. Transformations of perfluorotoluene by the action of 2-mercaptoethanol. Arkivoc. – 2020. – I. 5. – P. 89 – 95. DOI: <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.747>

3. Koshcheev, B.V., Bredikhin, R.A., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Andreev, R.V., Reactions of 4-substituted-1-[(difluoromethyl)sulfinyl]polyfluorobenzenes with phenolate anion. *Arkivoc.* – 2020. – I. 6. DOI: <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p011.262>
4. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение диформетилполифторфенилсульфоксидов и изучение их реакций с некоторыми нуклеофильными агентами. *Всероссийская школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии"* – пгт Шерегеш. – 21-27 мая 2015. – С. 133.
5. Koscheev, B.V. Synthesis of difluoromethyl polyfluorophenyl sulfoxides and study of their interactions with O-nucleophiles. *IX Международная конференция молодых учёных по химии "Менделеев-2015"* – г Санкт-Петербург. – 7-10 апреля 2015. – С. 247.
6. Кошечев, Б.В. Синтез диформетилполифторфенилсульфоксидов и их взаимодействие с О-нуклеофилами. *53-я международная научно-студенческая конференция "МНСК-2015", Секция "Химия"* – г Новосибирск. – 11-17 апреля 2015. – С. 32.
7. Кошечев, Б.В. Получение диформетилполифторфенилсульфоксидов и изучение их реакций с некоторыми нуклеофильными реагентами. *XXV Менделеевская конференция молодых учёных* – г Томск. – 19-25 апреля 2015. – С. 34.
8. Кошечев, Б.В. Взаимодействие диформетилполифторарилсульфоксидов с различными нуклеофилами. *54-ая международная научно-студенческая конференция "МНСК-2016", Секция "Химия"* – г Новосибирск. – 16-20 апреля 2016. – С. 43.
9. Кошечев, Б.В. Синтез диформетилполифторарилсульфоксидов и их реакции с О-, S- и N-нуклеофилами. *XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Перспективы развития фундаментальных наук"* – г Томск. – 26-29 апреля 2016. – С. 232-234.
10. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение диформетилполифторарилсульфоксидов и их взаимодействие с различными нуклеофилами. *Кластер конференций "Оргхим-2016"*. – г. Санкт-Петербург. – 27 июня-1 июля 2016. – С. 128-129.
11. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение диформетил-(4-замещённых-2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксидов и их реакции с О-нуклеофилами. *Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии"* – г. Новосибирск. – 5-9 июня 2017. – С. 88.
12. Кошечев, Б.В., Максимов А.М., Платонов В.Е., Шелковников В.В. Синтез предшественников спейсеров на основе некоторых полифторароматических соединений. *Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский – 2017»* – г. Иркутск. – 27 августа-2 сентября 2017. – С. 132.
13. Кошечев, Б.В. Максимов, А.М. Бредихин, Р.А. Платонов В.Е., Шелковников В.В. Взаимодействие октафтортолуола с 2-меркаптоэтанолом. *Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии"* – пгт. Шерегеш. – 9-16 марта 2018. – С. 60.
14. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Взаимодействие 4-замещённых диформетилполифторарилсульфоксидов с нуклеофилами. *Всероссийская научная конференция МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ* – г. Москва. – 17-20 января 2020. – С. 61.