

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию 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

Разработка новых эффективных методов направленного синтеза веществ, обладающих практически полезными свойствами, является одной из ключевых задач современной органической химии. При этом во всем мире особое внимание уделяется развитию химии функционализированных фторорганических соединений. Учитывая огромную важность фторорганических соединений, сферу их применения в различных областях науки и техники, значимость для развития приоритетных и критических технологий, диссертационная работа Кощеева Б.В., посвященная разработке методов синтеза (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и исследованию их реакций с нуклеофилами, является, без сомнения, актуальной.

Работа Кощеева Б.В. изложена на 157 страницах машинописного текста и содержит все необходимые формальные разделы – введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание синтезированных соединений, выводы и список использованных литературных источников из 120 наименований.

Первая глава включает обзор литературы (стр. 10-54, около четверти от объема всей работы), посвященной синтезу и химическим свойствам фторированных алкиларилсульфоксидов.

В обзоре представлены сведения по синтезу фторсодержащих алкиларилсульфоксидов, содержащих различное количество атомов фтора в структуре, обсуждены реакции этих сульфоксидов, протекающие под действием нуклеофилов, электрофилов, оснований, окислителей и восстановителей. Кроме того, представлены сведения о практическом применении фторсодержащих алкиларилсульфоксидов.

Текст логически структурирован, изложен ясно и грамотно с использованием четких формулировок, и охватывает необходимую информацию, в том числе новую, по заявленной теме, которая полностью раскрыта, что позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором, на фоне известных данных. Из обзора следует, что наиболее распространенные методы получения фторсодержащих алкиларилсульфоксидов основаны на процессах окисления соответствующих сульфидов. Реакционная способность фторсодержащих алкиларилсульфоксидов разнообразна, поскольку в их структуре присутствуют как электрофильные, так и нуклеофильные фрагменты, заместители, обладающие высокой C-H кислотностью, способностью подвергаться восстановлению, окислению, элиминированию или вступать в перегруппировки. Среди рассмотренных соединений известны биологически активные, перспективные для применения в медицине и сельском хозяйстве, представители. При этом

малоизученными остаются алкиларилсульфоксиды, содержащие четыре и более атомов фтора в структуре.

Обсуждение результатов приводится в главе 2 (стр. 55-94). Детальное ознакомление с материалами, приведенными в обсуждении результатов, с текстом автореферата, а также с публикациями Кошечева Б.В., позволяет сделать вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута. Задачи**, поставленные в рамках диссертации, **успешно решены**. При этом получены **новые интересные результаты**, представляющие **фундаментальную значимость** и имеющие перспективы **практического использования**.

К таким результатам следует отнести, прежде всего, разработанные методы получения (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, заключающийся в использовании смеси азотной и серной кислот в качестве окислителя при действии на соответствующие сульфиды, при этом синтезирован большой ряд новых соединений.

Кроме того, впервые изучены реакции (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными нуклеофильными реагентами. Исследована региоселективность замещения атомов фтора в полифторароматическом фрагменте этих соединений в зависимости от природы нуклеофилов (амины, гидросульфид калия, этил-2-цианоацетат, фенолят и метоксилат-анионы, меркаптоэтанол), природы заместителя в положении 4 ароматического кольца (фтор, водород, трифторметильная, метоксильная группы) и полярности растворителя.

Полученные при выполнении исследований экспериментальные результаты позволили автору разработать препаративно эффективные методики синтеза функциональных производных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов - ценных реагентов, перспективных хромофоров, прекурсоров новых материалов для фотоники.

Полученные результаты имеют высокую фундаментальную и значимость и перспективны для практического применения в дальнейшем.

Важно, что выявлена и обсуждена взаимосвязь между структурой и реакционной способностью синтезированных соединений.

Следует отметить, что проведенные исследования выполнены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Автором использован обширный набор современных физико-химических методов исследования (ЯМР, масс-спектрометрия, рентгено-структурный анализ, элементный анализ, УФ спектроскопия, хроматографические методы), которые применяются профессионально и обосновано. Новые синтезированные соединения исчерпывающе и полностью описаны. Таким образом, достоверность полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Результаты получены лично автором или при его основополагающем вкладе. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, интерпретации и обобщении полученных результатов. Синтетические эксперименты выполнены непосредственно автором.

Все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Диссертация в целом отвечает критериям научного единства. Результаты работы отражены в виде трех статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на всероссийских и международных конференциях в виде 11 научных докладов. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации. Выводы четко сформулированы и полностью отражают полученные результаты, которые в полной мере были донесены до научной общественности.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Имеются лишь несколько дискуссионных моментов и замечаний, связанных с оформлением.

1. Цели работы 4 и 5 сформулированы излишне детально, при этом они по смыслу вполне соответствуют общим формулировкам целей 1-3. Без изучения влияния условий и без выделения и характеристики продуктов вряд ли можно утверждать, что расширены области применения и изучены реакции. Таким образом, формулировки целей работы можно было оптимизировать.

2. На стр. 29 (Схема 28) приводится возможный путь образования продукта 47 из сульфината 45 в реакции Фриса. При этом предполагается образование интермедиатов II-IV с частичным замещением атомов хлора в катализаторе (хлориде алюминия). Почему не обсуждается более простой путь, при котором хлорид алюминия сразу без предварительного замещения в нем атомов хлора хелатируется по атому кислорода арилокси-группы как в классическом варианте реакции Фриса?

3. В главе 1.3 литературного обзора приводятся сведения по биологически активным фторсодержащим алкиларилсульфоксидам. Если эти структуры соответствуют теме литературного обзора, почему они не были представлены в синтезе и реакционной способности в разделах 1.1-1.2.

4. Как правило, материал при обсуждении приводится от простого к сложному. В связи с этим, при обсуждении собственных результатов автору было бы логично сначала рассмотреть реакции с простыми нуклеофилами, а потом с более сложными нуклеофильными системами. На взгляд оппонента, такая логика в работе соблюдается не везде. По-видимому, для этого есть какие-то причины, которые, однако, не очевидны. Кроме того, было бы логично начать обсуждение с синтеза исходных соединений, который представлен в самом конце работы.

5. На стр. 63-64 обсуждаются реакции диформетилсульфоксидов с водными метиламином и аммиаком. В случае водного аммиака образуется побочный продукт элиминирования серосодержащего заместителя (соединение 141). Автор объясняет это наличием в системе гидроксид-анионов. Однако водный раствор метиламина также содержит гидроксид-анионы. Почему же в этом случае побочный продукт 141 не образуется?

6. Текст хорошо оформлен, однако найдено некоторое количество стилистически неудачных фраз (стр. 26, 52, 59, 70, 84, 88), опечаток (стр. 42, 49, 93), пропущенных знаков препинания (стр. 45, 76).

Представленные замечания не снижают ценности полученных результатов, во многом носят дискуссионный характер и лишь подтверждают неподдельный интерес к результатам работы.

В целом, диссертация Кощеева Б.В. «Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами» представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема по разработке эффективных синтетических подходов к получению массива новых функционализированных фторорганических серосодержащих производных, систематически изучена их реакционная способность, предложены новые соединения, которые имеют перспективы практического использования.

Полученные в диссертации фундаментальные и практически-ориентированные результаты представляют важность для развития химии функционализированных фторорганических и сераорганических соединений.

Работа вызывает хорошее общее впечатление. По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (в том числе пунктам 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Кощеев Борислав Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

10 ноября 2020 г.

Официальный оппонент:

Розенцвейг Игорь Борисович,

доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

доцент (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

заместитель директора по научной работе,

заведующий лабораторией галогенорганических соединений

ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск,

e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Рабочий телефон: +7 (3952) 511434

ФГБУН ИриХ им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Почтовый адрес:

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

+7 (3952) 51-14-31

irk_inst_chem@irioch.irk.ru

www.irkinstchem.ru

