

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора по научной работе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института органического синтеза им. И.Я.
Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург

член-корреспондент РАН

В. И. Салоутин

10 ноября 2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Кощеева Борислава Вячеславовича
«СИНТЕЗ ДИФТОРМЕТИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ РЕАКЦИИ С
НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ»,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Химия полифтораренов привлекает все большее внимание исследователей, поскольку соединения, синтезированные на их основе востребованы в различных областях экономики: в фармацевтической, агрохимической, материаловедческой и др. отраслях. К примеру, большинство из применяемых в клинической практике фторсодержащих лекарственных препаратов содержит в своей структуре хотя бы один атом ароматического фтора. Присутствие функциональных групп в молекулах полифтораренов еще больше расширяет сферу возможных практических приложений таких производных. Особые перспективы имеет введение серосодержащих групп из-за возможности их широкой химической модификации для направленного синтеза практически полезных соединений, среди которых производные, имеющие полифторалкилсульфинильную группу, уже нашли применение в фармацевтической и аграрной химии. В связи с этим диссертационная работа Кощеева Борислава Вячеславовича, которая посвящена синтезу новых полифтораренов, функционализированных полифторалкилсульфинильным фрагментом, представляется **актуальной**.

Целью работы диссертанта было развитие методов синтеза (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и исследование их реакций с нуклеофилами.

Диссертационная работа, изложенная на 157 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

Во введении автор актуализирует выбранную тему исследований, формулирует цель и задачи своей диссертационной работы, приводит данные по ее научной новизне и практической значимости, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре представлен анализ литературных данных по теме исследований, охватывающий 86 оригинальных источников. Автором рассмотрены научные публикации по различным аспектам химии моно-, ди- и полифторсодержащих алкиларилсульфоксидов, методам их синтеза, химическим свойствам и возможным практическим применениям. Весь литературный материал автор умело проанализировал, последовательно и логично изложил. Диссертантом сделан справедливый вывод о малой изученности полифторенсульфоксидов, и вместе с тем об их перспективности как химических реагентов.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в разработке продуктивного способа синтеза [(дифторметил)сульфинил]полифтораренов и изучении путей их химических модификаций под действием нуклеофильных реагентов. Показано, что для пентафторфенилсульфинильного производного в реакциях с С-, S- и О-нуклеофилами предпочтительным является замещение атома фтора в положении 4 ароматического кольца, тогда как при взаимодействии с метиламином наблюдалось образование 4- и 2-замещенных продуктов. Для тетрафторфенилсульфинильных производных, содержащих в положении С4 заместитель, несклонный к нуклеофильному замещению, в реакциях с С-нуклеофилами характерен процесс моно-*орто*-замещения, тогда как с N-нуклеофилами возможно образование не только моно-, но и ди-*орто*-замещенных продуктов в зависимости от строения исходных реагентов и условий реакций. При взаимодействии с аминами наблюдается протекание побочных реакций десульфинилирования. Автором приложены большие усилия для изучения реакций с фенолятами, которые имеют существенно больше реакционных маршрутов. При этом установлено, что пути трансформаций тетрафторфенилсульфинильных производных зависят от природы заместителя при С4, характера катиона фенолят аниона и условий синтеза. Диссертантом экспериментально показано, что действие гидроксида натрия на [(дифторметил)сульфинил]полифторарены приводит к элиминированию дифторметилсульфинильной группы, тогда как под действием метилата натрия наблюдается как замещение фтора в *орто*-положении, так и образование гидропроизводных полифтораренов. Найдены некоторые закономерности этих процессов. Обнаружена возможность замещения дифторметилсульфинильной группы в реакциях (дифторметил)(4-трифторметилтетрафторфенил)сульфинила с 2-меркаптоэтанолом.

Практическая значимость работы заключается в разработке синтетических протоколов для функционализации [(дифторметил)сульфинил]полифтораренов, что может найти применение при создании новых материалов.

Полученные в диссертации выводы и научные достижения являются обоснованными и в полной мере подтверждены экспериментальными данными.

При прочтении работы возникли следующие замечания и вопросы, несущие дискуссионный характер:

1. Неудачное использование сквозной нумерации соединений и схем в диссертационной работе.
2. Некорректное использование наименований соединений в экспериментальной части работы: если при обсуждении результатов допускается применение неноменклатурных наименований соединений (сульфоксид, сульфид и т.д.), то в экспериментальной части необходимо привести их названия (сульфинил, сульфанил и т.д.) в соответствии с правилами ИЮПАК.
3. Чем обусловлен выбор нуклеофильных реагентов, использованных в исследовании?
4. Можно ли на основании проведенных исследований спрогнозировать поведение изучаемых [(дифторметил)сульфинил]полифтораренов под действием других нуклеофилов?

Указанные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности выполненного на современном уровне научного исследования и общего благоприятного впечатления о диссертационной работе Кощеева Б.В.

Результаты работы хорошо апробированы, они неоднократно представлялись в виде устных и стендовых докладов на научных мероприятиях различного уровня. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием ВАК. Материал изложен аккуратно, ясным и грамотным языком.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральском федеральном Университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальном исследовательском Нижегородском

государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Новосибирском институте органической химии СО РАН и в других организациях, где проводятся исследования в области органической химии.

В целом, диссертационная работа Кощеева Б.В. является научно-квалифицированной работой высокого уровня на актуальную тему химии полифторароматических соединений. По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор, Кощеев Борислав Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании ученого совета Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (протокол № 6-1 от 10.11.2020 г).

Отзыв составил ведущий научный сотрудник
лаборатории фторорганических соединений
ИОС УрО РАН, д.х.н.



Я.В. Бургарт

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес:

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22/ Академическая 20

Тел. (343) 362-34-25, e-mail: burgart@ios.uran.ru

Подпись Бургарт Я.В. заверяю:

Учёный секретарь ИОС им. И.Я. Постовского
УрО РАН, к.т.н.



О.В. Красникова

Дата 10 ноября 2020 года