

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 003.049.01

на базе ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

г. Новосибирск

11 декабря 2020 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником Лаборатории фотокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Кошечев Борислава Вячеславовича на тему: «Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Научный руководитель: к.х.н. Максимов А.М.

Официальные оппоненты:

Розенцвейг Игорь Борисович, РФ, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией галогенорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН).

Адонин Николай Юрьевич, РФ, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)

На заседании присутствовали 15 членов диссертационного совета из 21, в том числе:

1.	Григорьев Игорь Алексеевич	д.х.н., Председатель	02.00.03
2.	Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., Зам. председателя	02.00.03
3.	Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Ученый секретарь	02.00.03
4.	Багрянская Елена Григорьевна	д.ф. – м.н., Член совета	01.04.17
5.	Бардин Вадим Викторович	д.х.н., Член совета	02.00.08
6.	Волчо Константин Петрович	д.х.н., Член совета	02.00.03
7.	Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., Член совета	02.00.03
8.	Третьяков Евгений Викторович	д.х.н., Член совета	02.00.03
9.	Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
10.	Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	02.00.03
11.	Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
12.	Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., Член совета	02.00.03
13.	Ткачёв Алексей Васильевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
14.	Бородкин Геннадий Иванович	д.х.н., Член совета	02.00.03
15.	Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., Член совета	02.00.03

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Доброе утро, кворум у нас есть. Так что мы можем начинать заседание. Слово учёному секретарю.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Доброе утро, я очень рада вас всех видеть в наши непростые времена. У меня к вам большая просьба: поскольку у нас оппоненты присутствуют в режиме видеоконференции и следят за нашей дискуссией, то все вопросы соискателю задавать, пожалуйста, в микрофон. И теперь о соискателе: Кошечев Борислав Вячеславович подал заявление в диссертационный совет 25-го сентября 2020 года. В личном деле имеются следующие документы: оригинал заявления, копия диплома об окончании аспирантуры в 2020 году, аспирантуры НИОХ, копия приложения к диплому об окончании аспирантуры, список научных трудов, заключение организации, в которой выполнялась диссертация – Новосибирский институт органической химии, отзыв научного руководителя, отзыв ведущей организации, 2 отзыва оппонентов, а также 2 отзыва на автореферат. Все необходимые документы имеются.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Вопросов нет? Нет. Пожалуйста.

Кошечев Б.В.:

Уважаемые члены диссертационного совета. Вашему вниманию хочу представить свою работу “Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами”. Важным направлением является функционализация полифтораренов, как правило, нуклеофилами, и изучение поведения получающихся производных. Среди них особое внимание уделяется тиополифтораренам благодаря легкости введения серосодержащей функции наряду с широкой возможностью модификации атома серы. Такие соединения представляют собой особый интерес.

Ранее в лаборатории галоидных соединений был разработан простой способ получения полифторарентиолов. Их модификация при помощи промышленно доступного дифторхлорметана открыла путь к дифторметильным производным. Окислением последних были получены некоторые представители дифторметилполифторарилсульфоксидов. При том, что хорошо известны сульфоксиды с 1, 2, 3 атомами фтора, полифторированные сульфоксиды практически неизвестны. Ряд соединений, включающих в себя фторметилсульфинильную группу, содержащую 2 или 3 атома фтора, представляет интерес для медицины и сельского хозяйства. Ввиду вышесказанного разработка методов синтеза таких соединений, и в том числе дифторметилполифторарилсульфоксидов, является актуальной задачей.

Целью данной работы было развитие методов синтеза дифторметилполифторарилсульфоксидов и исследование их реакций с нуклеофилами. Для выполнения данной цели было поставлено несколько задач:

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

Изучение реакций (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с C-, N-, O- или S-нуклеофилами.

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

Изучение влияния условий реакции на протекание исследуемого процесса. А также выделение и характеристика продуктов превращений.

Известный в литературе способ окисления сульфидов при помощи 100% HNO_3 в соответствующие сульфоксиды нами был распространён на ряд дифторметилполифторарилсульфоксидов. В том числе впервые было получено полифторароматическое производное, содержащее 2 сульфонильные группы. Недостатком данной реакции является долгое время протекания превращения: порядка нескольких суток.

Считается, что окисляющей частицей в такой реакции является катион нитрония. Мы предположили, что повышение концентрации нитрония, например, добавлением серной кислоты может ускорить протекание реакции. И в самом деле, при взаимодействии дифторметилполифторарилсульфидов со смесью азотной и серной кислот нами были получены соответствующие сульфоксиды 1, 2, 3, 6. И стоит отметить, что время проведения реакции было сокращено с нескольких суток до нескольких часов.

Таким образом, мы получили ряд дифторметилполифторарилсульфоксидов, что позволило начать изучение их реакций с нуклеофилами. Такие реакции могут протекать по нескольким реакционным центрам. Наиболее предпочтительной выглядит атака по полифторароматическому кольцу, однако нельзя исключать и возможность атаки нуклеофила по атому серы.

Работа была начата с простейшего представителя указанных сульфоксидов – сульфоксида 1. При его взаимодействии с гидросульфидом калия и пентафторбензолтиолом наблюдалось замещение атома фтора в пара-положении, и таким образом были получены соответствующие производные 7 и 8. Взаимодействием сульфоксида 1 с этил-2-цианоацетатом было получено соединение 9.

При взаимодействии сульфоксида 1 с водным метиламином в ацетонитриле основным продуктом являлось пара-замещённое соединение 10, однако в смеси присутствовал и орто-замещённый анилин 11. Последний становился основным продуктом при проведении превращения в неполярных растворителях: хлористом метиле или гексане.

При взаимодействии сульфоксида 1 с фенолятом натрия, пентафторфенолятом калия и метилатом натрия нами наблюдалось замещение атома фтора в положении 4, в результате чего были получены соответствующие замещённые производные 12, 13 и 14. Однако в реакции с гидроксидом натрия неожиданно был получен пентафторбензол. В смеси также был обнаружен сульфид 16.

Таким образом, в реакциях сульфоксида 1 с нуклеофилами основным направлением являлось замещение атома фтора в положении 4. Вследствие этого вызывало интерес изучить реакции дифторметилполифторарилсульфоксидов, содержащих в данном 4 положении заместитель, препятствующий протеканию реакций с нуклеофилами по этому

положению. Для этих целей были взяты соединения, содержащие в 4 положении атом водорода, электроноакцепторную и донорную группировку.

При взаимодействии сульфоксидов 2, 3 и 14 с этил-2-цианоацетатом в присутствии карбоната калия в ДМФА вне зависимости от заместителя нами наблюдалось замещение атома фтора в орто-положении относительно сулфинильной группы.

Похожим образом протекают реакции сульфоксидов 2, 3 и 14 с водным метиламином в различных растворителях. Была также изучена возможность введения второй метиламиногруппы в ароматическое кольцо, так удалось получить диамины 23 и 24, однако в случае анилина 22 данная реакция сопровождается осмолением.

При взаимодействии сульфоксида 3 с водным аммиаком помимо образования целевого анилина 25 в реакционной смеси также нами было обнаружено и гидропроизводное 26. Его образование можно связать с наличием в растворе гидроксид-аниона. Для того, чтобы подтвердить данное предположение, необходимо было провести реакции сульфоксидов с аммиаком в безводных условиях. И, в самом деле, при взаимодействии сульфоксидов 2 и 3 с аммиаком в указанных растворителях были получены только целевые анилины 27 и 25 соответственно.

Похожим образом протекает реакция сульфоксида 14 с аммиаком в неполярных растворителях. Однако при проведении такой реакции в ацетонитриле наряду с целевым анилином 28 в реакционной смеси также был обнаружен и метиланилин 22, а также фенол 29.

Изучено взаимодействие 4-замещённых сульфоксидов с фенолятом натрия. При взаимодействии соединения 2 с 1 экв фенолята натрия в воде при полуконверсии исходного соединения была получена смесь, содержащая в качестве основного продукта соединение 30, наряду с небольшими количествами бисфеноксипроизводного 31 и тетрафторбензола. Образование последнего также можно связать с наличием в среде гидроксид-аниона в результате гидролиза фенолята натрия. В связи с чем мы решили изучить реакции данного соединения в безводных средах. И таким образом при взаимодействии сульфоксида 2 с безводным фенолятом натрия в указанных растворителях были получены смеси, состоящие только из соединений 30, 31, а также субстрата в схожих соотношениях. При взаимодействии сульфоксида 2 с 2 эквивалентами фенолята натрия в ацетонитриле было получено только бисфеноксипроизводное 31.

При взаимодействии сульфоксида 3 с фенолятом натрия в воде была получена смесь, содержащая исходное соединение, монофеноксипроизводное 33, изомерные 2,6- и 2,5-бисфеноксипроизводные 34 и 35, а также гидропроизводное 26. При проведении такой реакции в неполярных растворителях получены смеси, содержащие только соединения 33, 34 и субстрат. При взаимодействии сульфоксида 3 с 2 эквивалентами фенолята натрия в эфире было получено только 2,6-бисфеноксипроизводное 34. Но при переходе к ацетонитрилу в случае реакции с 1 и 2 эквивалентами нуклеофила в реакционной смеси также было обнаружено и 2,5-бисфеноксипроизводное 35.

Для объяснения ориентации вхождения второй феноксигруппы в ароматическое кольцо нами были сделаны квантово-химические расчёты энергий σ -комплексов, получаемых при атаке фенолят-анионом 5 или 6 положения соединений 30 и 33 с учётом влияния среды.

Так было выяснено, что в случае соединения 30 атака фенолят-анионом положения 6 более выгодна примерно на 5 ккал, чем атака 5 положения. Однако в случае трифторметильного производного энергии σ -комплексов 33(6) и 33(5) примерно равны.

Но расчеты не учитывали влияние катиона на протекание данной реакции, в связи с чем представляло интерес выяснить направление реакций соединений 30 и 33 с таким источником фенолят-аниона, в котором он был бы значительно менее связан с катионом, нежели в случае натрия. Для такой цели нам подходил катион аммония. При взаимодействии соединения 30 с фенолом в присутствии ДБУ было получено только соединение 31 вне зависимости от растворителя. Но при взаимодействии соединения 33 с фенолом и ДБУ во всех представленных случаях были получены смеси соединений 34 и 35 вне зависимости от растворителя. В реакции соединения 33 с триэтилбензиламмоний фенолятом также были получены смеси, содержащие соединения 34 и 35 в схожих соотношениях в сравнении с реакцией с фенолом и ДБУ. Стоит отметить, что реакции с данным реагентом проводились при пониженной температуре и с недостатком нуклеофила по причине его высокой реакционной способности.

Стоит напомнить, что реакция сульфоксида 3 с фенолятом натрия в неполярном эфире протекала с образованием только одного 2,6-бисфеноксипроизводного 34, в связи с чем нами предложена схема его селективного образования. Так, ассоциация атома натрия фенолята с кислородом сульфинильной группы благоприятствует атаке нуклеофила по наиболее близкорасположенному положению 6 ароматического кольца, что даёт указанный σ -комплекс. Последний, по всей видимости, даёт соединение 34 и фтористый натрий.

Изучено взаимодействие биссульфоксида 6 с фенолятом натрия в бензоле и ацетонитриле. В результате нами были получены смеси соединений, но по причине сложности интерпретации спектров ЯМР полученных смесей, а также недостаточной термической стабильности компонентов, что исключало возможность применения ГХ-МС для анализа указанных смесей, они были восстановлены при помощи ацетилхлорида. В контрольном эксперименте биссульфоксид 6 был восстановлен до сульфида 36 с выходом 92%. И, таким образом, при взаимодействии сульфоксида 6 с фенолятом натрия в бензоле с последующим восстановлением была получена смесь, содержащая в основном производное 37, наряду с соединениями 38, 39 и 36, что говорит о преимущественном протекании реакции по ароматическому кольцу, находящемуся между S=O группами.

А при проведении данной реакции в ацетонитриле была получена смесь, содержащая в основном соединения 40, 41 и 42, что говорит о протекании реакции по пара-положению относительно сульфинильных групп, что сопровождается, в том числе и, ипсозамещением.

Изучено взаимодействие 4-замещённых сульфоксидов с NaOH. Ввиду необычного направления протекания превращения, в результате которого были получены гидропроизводные полифтораренов, то есть мы наблюдали расщепление C_{Ar}-S связи, данная реакция была нами изучена на широком круге примеров, в том числе были получены труднодоступные гидропроизводные производные 50 и 51.

Изучено взаимодействие бисульфоксида 6 с гидроксидом натрия. При реакции с 1.2 эквивалентами нуклеофила была получена смесь, содержащая в основном арен 15 и сульфоксид 2, что говорит о протекании реакции в основном по S=O группе, находящейся между ароматическими кольцами. При повышении количества гидроксида натрия до 2 эквивалентов была получена смесь, содержащая соединения 15, 32 и 2, но при повышении температуры до 60 °С в смеси остаются только арены 15 и 32.

Изучено взаимодействие 4-замещенных сульфоксидов с метилатом натрия. Так, при взаимодействии соединения 3 с указанным нуклеофилом в ацетонитриле также наблюдался разрыв C_{Ar}-S связи, в результате чего было получено гидроприводное 26 и сульфидат 53. Но при проведении данной реакции в неполярных растворителях наряду с указанными соединениями также в смеси были обнаружены метоксипроизводные 56 и 54 в небольшом количестве.

При взаимодействии сульфоксида 2 с метилатом натрия в ацетонитриле была получена смесь, в основном содержащая тетрафторбензол и сульфидат 53. Однако при проведении данной реакции в неполярных растворителях основным продуктом уже становилось монометоксипроизводное 57.

При взаимодействии сульфоксида 14 с метилатом натрия в ацетонитриле была получена смесь, в основном содержащая анизол 46 и сульфидат 53, однако в данной смеси присутствовали уже и значительные количества метоксипроизводных 59 и 60. При проведении такой реакции в неполярных растворителях соединение 59 становилось уже основным продуктом реакции.

Вероятный механизм взаимодействия 4-замещенных сульфоксидов с гидроксидом и метилатом натрия можно представить следующим образом: атака нуклеофила по атому серы даёт анион, который, если мы имеем дело с гидроксидом натрия, то за счет достаточно кислого атома водорода гидроксильной группы происходит расщепление C_{Ar}-S связи, в результате чего во всех случаях образуются гидропроизводные. Но в случае метилата натрия, по всей видимости, на протекание реакции имеет уже значительное влияние природа полифторароматического кольца.

Изучено взаимодействие 4-замещенных сульфоксидов с S-нуклеофилами. Так, в реакции соединений 2 и 3 с гидросульфидом калия наблюдалось замещение атома фтора в орто-положении относительно сульфинильной группы, однако выделить продукты не удалось. В то же время добавлением в реакционную смесь иодметана удалось получить стабильные сульфиды 61 и 62.

Похожим образом протекает реакция сульфоксида 2 с 2-меркаптоэтанолом, в результате чего образуется соединение 63. Также в реакционной смеси было обнаружено небольшое количество тетрафторбензола. Но при взаимодействии сульфоксида 3 с 2-меркаптоэтанолом происходит ипсо-замещение сульфинильной группы, в результате чего основным продуктом являлось уже соединение 64. Также в реакционной смеси было обнаружено и гидропроизводное 26. Стоит отметить, что при понижении температуры доля гидропроизводных снижается.

В отличие от трифторметильного производного, в реакции соединения 9 с 2-меркаптоэтанолом удалось заместить атом фтора в орто-положении к сульфинильной

группе, и таким образом было получено соединение 68. Была также изучена возможность введения второй молекулы нуклеофила в ароматическое кольцо, однако в условиях указанной реакции это не удалось. Но при замене основания на карбонат калия и при кипячении всё-таки удалось получить соединение 69.

Полученные в работе данные о взаимодействии 4-замещённых сульфоксидов с 2 эквивалентами нуклеофила, в результате которых получают, как правило, 2,6-дизамещённые производные позволяют предположить, что такие соединения могут быть полезны при создании дендронных спейсерных блоков для хромофоров, обладающих нелинейно-оптическим эффектом. В качестве ядра такого спейсера могла подходить кислота 4. В её модельной реакции с 2 эквивалентами метилата натрия было получено в основном соединение 65. При взаимодействии же с 3 эквивалентами нуклеофила реакция в основном сводится к дизамещённому производному 66. В похожей реакции соединения 4 с 2-гидроксиэтилатом натрия в этиленгликоле было получено соединение 67, которое, как и ранее полученное 69 может служить в качестве предшественника спейсерного блока.

Таким образом, нами был разработан метод синтеза ранее неизвестных 4-замещённых дифторметилполифторарилсульфоксидов окислением соответствующих сульфидов 100% азотной кислотой. Найдено, что время реакции окисления сульфидов азотной кислотой уменьшается в присутствии серной кислоты. Впервые было получено полифторароматическое соединение, содержащее две сульфоксидные группы.

Обнаружено, что при взаимодействии (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с широким набором нуклеофилов в полярных растворителях основным направлением является замена атома фтора в 4 положении. Реакция с метиламином в ацетонитриле даёт 4-метиламино-, а в неполярных хлористом метиле и гексане — 2-метиламинопроизводное в качестве основного продукта.

Установлено, что в реакциях 4-замещённых сульфоксидов с указанным набором нуклеофилов, независимо от полярности растворителя, нуклеофил замещает атом фтора, находящийся в орто-положении по отношению к дифторметилсульфинильной группе. В этих реакциях наблюдается, как правило, дизамещение с образованием, как правило, 2,6-производных.

Обнаружено, что при взаимодействии дифторметилполифторарилсульфоксидов с NaOH в водном ацетонитриле при 25°C происходит замена сулфинильной группы на водород с образованием гидрополифтораренов. При наличии в положении 4 полифторароматического кольца атома водорода или донорных заместителей, таких как метокси- или феноксигруппа, процесс протекает аналогично, но требует более высокой температуры.

Найдено, что в реакциях 4-замещённых сульфоксидов с метилатом натрия в указанных растворителях наблюдается, помимо замещения атомов фтора на метокси-группу, замена сулфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

Ну и на примерах реакций (дифторметил)[4-(трифторметил)тетрафторфенил]сульфоксида с 2-меркаптоэтанолом и (дифторметил)[4-(пентафторфенилсульфинил)тетрафторфенил]-сульфоксида с фенолятом натрия в ацетонитриле обнаружено замещение дифторметилсульфинильной группы на нуклеофил.

Спасибо за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Спасибо, вопросы, пожалуйста?

д.х.н. К.П. Волчо:

У меня сразу несколько вопросов, я их кучкой задам. Значит, вопрос первый: Вы использовали для получения сульфоксидов азотную кислоту. Можно ли использовать более стандартные методы для их синтеза или это не подходит?

Кошечев Б.В:

Метод окисления сульфидов при помощи азотной кислоты сам по себе, конечно же, является стандартным методом. Он позволяет получать селективно сульфоксиды. В случае других каких-то окислителей, например, перекиси водорода в различных кислотах или метахлорнадбензойной кислоты там, как правило, получается в реакциях значительная примесь сульфона. В таких реакциях можно получать сульфоны с очень хорошими выходами. В случае сульфоксидов происходит, как правило, переокисление дальнейшее атома серы.

д.х.н. К.П. Волчо:

Ну, конкретно для Ваших субстратов Вы это пробовали?

Кошечев Б.В:

Конкретно для наших субстратов мы не пробовали.

д.х.н. К.П. Волчо:

Методы получения сульфоксидов хорошо отработаны, как известно, и понятно, что азотная кислота подходит мягко говоря не для всех субстратов, очень часто есть методы, которые позволяют а) селективно и б) энатиселективно, чего в случае азотной кислоты сделать нельзя. То есть Вы не пробовали?

Кошечев Б.В:

Да, мы не пробовали.

д.х.н. К.П. Волчо:

Так, такой общий вопрос, касается следующего. Можете ли Вы сравнить влияние сульфоксидной группы на ход реакций нуклеофильного замещения в сравнении с сульфидами и сульфонами в аналогичных реакциях?

Кошечев Б.В:

Реакции нуклеофильного замещения с сульфидами и сульфонами. Так, в случае сульфонов реакции нуклеофильного замещения, насколько мне известно, не изучались, в

случае сульфидов там тоже нет практически литературы по данному вопросу, но вообще с точки зрения электронного влияния если говорить о дифторметилсульфенильной, сулфинильной и сульфонильной функции, они же и являются акцепторными группами и по идее в реакциях нуклеофильного ароматического замещения они должны давать либо пара-, либо ортопроизводные.

д.х.н. К.П. Волчо:

Ну, в общем, у Вас так и получается.

Кошечев Б.В.:

Так, в случае если мы говорим об абстрактных сульфидных функциях, если пробовать вводить вторую молекулу нуклеофила, то она будет входить в пара-положение относительно другого серного заместителя.

д.х.н. К.П. Волчо:

А Бредихин не пробовал? Я помню, у него была диссертация по сульфонам, не помню уже, конечно, её сути. Он не пробовал делать с нуклеофилами реакции?

Кошечев Б.В.:

Насколько я помню, диссертация Романа Андреевича Бредихина посвящена окислению полифторметилтиолов при помощи смеси азотной и серной кислот и брома.

д.х.н. К.П. Волчо:

Да, ну сульфоны там какие-то делали. А что с ними делали, я не помню.

Кошечев Б.В.:

Насколько я помню, сульфоны он не получал в своей диссертации

д.х.н. К.П. Волчо:

А Вы не сравнивали с сульфонами?

Кошечев Б.В.:

Нет

д.х.н. К.П. Волчо:

Жаль. И, можно 11 слайд. Так, в вот этом продукте у вас 2 асимметрических центра недалеко друг от друга. Наблюдалось ли Вами образование диастереомера?

Кошечев Б.В.:

Да, наблюдалось. Согласно спектрам ЯМР два соединения - диастереомеры.

д.х.н. К.П. Волчо:

А какое соотношение?

Кошечев Б.В.:

Соотношение один к одному

д.х.н. К.П. Волчо:

Так и последний вопрос. Вы сказали, что вы сделали замечательный спейсерный блок для фотохимии. А чем он хорош, то есть чем он лучше существующих спейсерных блоков, в чём его преимущество?

Кошечев Б.В:

Для получения спейсерных блоков нами был предложен подход ранее не использовавшихся, заключающийся в том, что в качестве ядра такого спейсера будет служить полифторароматическое соединение. Всё-таки реакции замещения в полифторароматике протекают достаточно легко, благодаря чему можно присоединить линкерную группу, например, такую ликерную группировку.

д.х.н. К.П. Волчо:

Ну, это я понял, что Вы можете присоединить и сделать спейсер. Я спрашиваю: зачем в этот спейсер нужна кислотная группа и сульфоксидная группа. В чём польза от них?

Кошечев Б.В:

Сульфоксидная группа, как мы показали, дает необходимую ориентацию, что линкерные группы должны быть ориентированы к друг другу в мета-положениях. Карбоксильная же группа даёт возможность лёгкого присоединения к молекуле хромофора.

д.х.н. К.П. Волчо:

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Спасибо. Ещё вопросы? Алексей Васильевич.

д.х.н. А.В. Ткачёв:

Мой вопрос касается самого начала работы, в автореферате это схемы 1 и 2. Скажите, пожалуйста, как Вы объясняете резкое увеличение скорости реакции при переходе от 100% азотной кислоты к смеси азотной и серной кислоты.

Кошечев Б.В:

Как я указывал в докладе, считается, что окисляющей частицей в реакции окисления сульфидов в сульфоксиды является катион нитрония. И, все-таки, в случае смеси азотной и серной кислот концентрация нитрония значительно возрастает, в отличие от 100% азотной кислоты, и благодаря этому удается провести превращение гораздо быстрее.

д.х.н. А.В. Ткачёв:

Во-первых, у Вас есть какие-нибудь сведения относительно того, какова действительная концентрация иона нитрония, равновесная в одной и другой системе, литературные данные?

Кошечев Б.В:

Литературные данные. Насколько мне известно, в случае смеси кислот равновесие очень сильно сдвинуто в сторону образования катиона нитрония, в случае стопроцентной азотной кислоты - нитрония достаточно мало. В количественных цифрах я не могу сказать.

д.х.н. А.В. Ткачёв:

Ну, понятно. Другими словами, Вы утверждаете, что в этой реакции образование катиона нитрония – это лимитирующая стадия всего процесса. Так? Вы подтверждаете это? Если Вы говорите, что чем больше катиона нитрония, тем быстрее идёт реакция. А так ли это? Вы считаете, что катион нитрония образуется медленно очень?

Кощеев Б.В:

Дело в том, что не образуется он медленно, а дело в том, сколько его в реакционной среде есть.

д.х.н. А.В. Ткачёв:

Если у вас скорость, вернее стадия, которая лимитирует скорость, какая-то другая, то неважно, сколько там катиона нитрония. Пусть какая-то равновесная небольшая концентрация, главное, что она есть. То есть, на самом деле у Вас объяснение должно быть какое-то другое. Потому что, если у Вас образование катиона нитрония действительно лимитирующая стадия, то все остальное должно происходить чрезвычайно быстро, что очень странно, потому что дальнейшая реакция довольно сложная, а образование катиона нитрония это просто протонирование, отщепление, должно протекать быстро, мгновенно в тех рамках, которые надо указывать. Ну, хорошо, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Ещё вопросы? Пожалуйста.

д.х.н. Макаров А.Ю.

20 слайд покажите, пожалуйста. Так, вот здесь получается восстановление ацетилхлоридом? А какой механизм, я первый раз вижу, что ацетилхлорид был восстановителем. Что из него получается?

Кощеев Б.В:

Спасибо Вам за вопрос, сейчас мы перейдём к дополнительным слайдам. Представленная схема взаимодействия сульфоксидов с ацетилхлоридом в литературе включает в себя атаку электрофилом по атому кислорода сульфинильной группы с последующим замещением хлоридом ацильной группировки и последующим отщеплением.

д.х.н. Макаров А.Ю.

Мне уже понятно. То есть там хлор выделялся у вас?

Кощеев Б.В:

Что?

д.х.н. Макаров А.Ю.

Реально хлор выделялся у вас молекулярный?

Кощеев Б.В:

Смесь зеленела.

д.х.н. Макаров А.Ю.

Понятно, ладно. Ещё, пожалуй, 14 слайд покажите. Так, здесь вот метил у вас перепрыгивает, вот нижняя строчка. Вот как он это делает? Какой там механизм?

Кошечев Б.В.:

В литературе известны реакции анизолов, содержащих различные акцепторные заместители, сопровождающиеся переметилированием нуклеофила, который добавлялся в такую реакцию. Есть примеры с N-нуклеофилами, есть примеры с S-нуклеофилами, с O-нуклеофилами, и мы полагаем, что в данном конкретно случае происходит взаимодействие аммиака, как нуклеофила, с сульфоксидом 14 с образованием метиламина, который достаточно быстро в указанных условиях взаимодействует с соединением 14 с образованием указанного анилина 22. В качестве бипродукта образуется соединение 29.

д.х.н. Макаров А.Ю.

Всё ясно, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Ещё, пожалуйста, вопросы. Больше не возникло вопросов? Всё понятно?

д.х.н. А.Я. Тихонов:

Можно один?

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Пожалуйста.

д.х.н. А.Я. Тихонов:

8 слайд, пожалуйста. Вот у вас в диссертационной работе есть объяснение образования либо преимущественно орто-, либо пара- в зависимости от полярности растворителя.

Кошечев Б.В.:

В литературе известны примеры реакций кислородсодержащих полифторароматических соединений, как например пентафторбензойная кислота или пентафторбензальдегид, с различными N-нуклеофилами, в результате которых в полярных растворителях, в основном, происходило замещение атома фтора в пара-положении, а в неполярных – в орто-положении. Данный результат можно связать с координацией водорода метиламина с кислородом сульфинильной группы по типу водородной связи, в результате чего опять же нуклеофил атакует наиболее близко расположенное к нему орто-положение.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Ещё есть вопросы? Вопросов я не вижу, что вроде как их нет. Научный руководитель – Максимов Александр Михайлович, пожалуйста.

Научный руководитель, к.х.н. Максимов А.М.:

Уважаемые члены диссертационного совета. Борислав Вячеславович у нас появился в лаборатории для выполнения курсовой работы. Затем он выполнял дипломную работу, и после окончания университета успешно поступил в аспирантуру. Борислав Вячеславович принимал участие в работе по трём проектам РФФИ и участвовал в выполнении гранта

РНФ, был также руководителем 1 курсовой работы студента университета. Посредством выполнения работы он зарекомендовал себя осознанным исследователем, который инициативно и внимательно относился к проведению эксперимента. Настойчивость и твёрдый характер позволили ему успешно решать возникающие в процессе работы проблемы и добиваться, конечно, результата. Он успешно освоил основные аспекты современной химии, а именно работу с литературой, овладел достаточными теоретическими знаниями и практическими навыками органического синтеза. В настоящее время Борислав Вячеславович вполне сложился как самостоятельный исследователь, способный поставить научные задачи, оценить стратегию и выбрать тактику достижения поставленных целей, анализировать получающиеся научные результаты и делать из них выводы. По моему мнению, Борислав Вячеславович Кошеев удовлетворяет предъявляемым требованиям и безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук. У меня всё.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Спасибо, слово учёному секретарю.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Я озвучу заключение организации, в которой выполнялась диссертация: Новосибирский институт органической химии. В заключении указано, что Борислав Вячеславович окончил в 2016 году Новосибирский государственный университет по специальности «химия», в период подготовки диссертации он работал в Новосибирском институте органической химии, с августа 2016 года по настоящее время в должности младшего научного сотрудника Лаборатории галоидных соединений, с января 2019 года с совмещением с должностью младшего научного сотрудника Лаборатории фотокатализа. Доклад по материалам диссертационной работы был заслушан на Объединённом научном семинаре НИОХ СО РАН. Рецензентом выступал доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Института катализа Адонин Николай Юрьевич. Семинаром принято следующее заключение: диссертационная работа Борислава Вячеславович выполнена в рамках научно-исследовательских работ по государственным заданиям НИОХ и по проекту РНФ. Личный вклад автора в работу состоит в проведении всех химических экспериментов, выделении продуктов реакций, структурной идентификации продуктов превращений. Автор принимал активное участие в обсуждении полученных результатов, представлял материалы диссертационной работы на конференциях, участвовал в написании статей и тезисов докладов совместно с научным руководителем и соавторами. Тема диссертации обладает актуальностью, в работе присутствует научная новизна, и работа обладает практической значимостью, поскольку ряд полученных соединений может быть полезен для создания новых материалов, в частности для получения спейсерных блоков, которые могут быть использованы в фотонике. Работа выполнена с применением современных методов органического синтеза. Достоверность представленных результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования. Диссертационная работа соответствует пункту 1 специальности «органическая химия» – "Выделение и очистка новых соединений", пункту 2 "Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования" и пункту 7 "Выявление закономерностей типа «структура-свойство»". По теме

диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых международных изданиях, индексируемых в системе Web of Science и тезисы 11 докладов на российских и международных конференциях. По мнению участников семинара, автор работы Кошеев Борислав Вячеславович является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Кошеевым работы не вызывают сомнения, а диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым на соискание учёной степени кандидата химических наук. Постановили рекомендовать диссертацию к защите. Заключение принято по итогам Объединённого научного семинара НИОХ СО РАН. В обсуждении принимали участие 5 кандидатов наук и 5 докторов наук; «за» выступили все. Подписано председателем Объединённого научного семинара, зам. директора по научной работе НИОХ СО РАН Третьяковым Евгением Викторовичем. Заключение утверждено директором НИОХ СО РАН, доктором физико-математических наук Еленой Григорьевной Багрянской.

Далее озвучу отзыв ведущей организации. Ведущей организацией у нас выступал Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, г. Екатеринбург. В отзыве ведущей организации отмечается, что тема диссертационной работы Борислава Вячеславовича является актуальной. Также в отзыве отражены, как положено по постановлению, структура диссертации, написано количество страниц и содержание диссертации, она состоит из литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Ведущая организация отмечает, что в литературном обзоре автором рассмотрены научные публикации по различным аспектам химии моно-, ди- и полифторсодержащих алкиларилсульфоксидов, методам их синтеза, химическим свойствам и практическим применениям. Весь литературный материал автор умело проанализировал, последовательно и логично изложил и сделал справедливые выводы. Ведущая организация также отмечает, что научная новизна диссертационного исследования заключается в разработке продуктивного способа синтеза [(дифторметил)сульфинил]полифтораренов и изучении путей их химических модификаций под действием нуклеофильных реагентов. Практическая значимость работы заключается в разработке синтетических протоколов для функционализации указанных полифтораренов, что может найти применение при создании новых материалов. Далее я озвучу замечания. 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. В целом, диссертационная работа 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", а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности органическая химия. Отзыв обсужден и одобрен на заседании ученого совета Института органического синтеза им. И.Я. Постовского (протокол № 6-1 от 10.11.2020 г). Отзыв составила ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений этого института Бургарт Янина Валерьевна, доктор химических наук. Отзыв утверждён зам директора по научной работе Института органического синтеза Виктором Ивановичем Салоутиным.

Также на автореферат Борислава поступило 2 отзыва. Оба они положительные, первый отзыв от Соколова Максима Наильевича, доктора химических наук, профессора РАН Института неорганической химии им. А.В. Николаева. Отзыв положительный, по ходу прочтения автореферата возник следующий вопрос: являются ли сульфоксиды единственными продуктами окисления (на стр. 7)? Не наблюдалось ли также образование сульфонов, хотя бы и в минорных количествах? Не затрагивают ли реакции окисления другие связи (например, C-H)? И второй отзыв подписан Бахолдиной Любовью Алексеевной, кандидатом химических наук, научным сотрудником Лаборатории медицинской химии Института проблем химико-энергетических технологий Российской академии наук. Это г. Бийск, Алтайский край. Отзыв положительный, по ходу чтения автореферата возник вопрос: При изучении взаимодействия сульфоксида 3 с пентафторфенолятом калия (схема 15) указано, что использовали 1 эквивалент пентафторфенолята калия, однако реакция показывает и дизамещение молекулы сульфоксида. Реакция протекает медленно в диоксане на протяжении всех 4 суток? Проводился ли эксперимент с использованием избытка пентафторфенолята калия?

Всё.

Кошеев Б.В:

Я хочу начать с замечаний и вопросов ведущей организации. Ответ на первый вопрос: Сквозная нумерация соединений и схем широко используется при оформлении диссертационных работ. Для удобства читателя в Приложении 1 приведена нумерация всех соединений. Ответ на вопрос №2: Да, при обсуждении результатов ряд соединений не был назван согласно номенклатуре для того, чтобы подчеркнуть роль атома серы дифторметилсульфинил- или -сульфанильной группы при формировании структуры. Это касается простых примеров дифторметилполифторарилсульфоксидов и -сульфидов. Данные названия были продублированы в экспериментальной части во избежание путаницы. Ответ на вопрос №3: Для реакций с дифторметилполифторарилсульфоксидами

нами были выбраны наиболее простые О-, С-, N- и S-нуклеофилы, на которых были выявлены основные закономерности таких реакций. Полученные результаты были распространены на ряд более сложных нуклеофилов (таких, как 2-меркаптоэтанол, 2-гидроксиэтилат натрия), в первую очередь для решения практической задачи получения ядер спейсерных блоков. Ответ на вопрос №4: Да, можно, поскольку на примерах реакций простых нуклеофилов с диформетилполифторарилсульфоксидами нами были выявлены основные особенности таких реакций. Таким образом, хотелось бы поблагодарить ведущую организацию за проделанную работу и перейти к отзывам на авторефераты. Вопрос Максима Наильевича и ответ на него: Да, при взаимодействии диформетилполифторарилсульфидов с азотной кислотой или смесью азотной или серной кислот сульфоксиды нами были идентифицированы как единственные продукты. Образование сульфонов нами зафиксировано не было. В данной реакции С-Н связи не затрагиваются. Вопрос следующий на автореферат: собственно здесь я представил реакцию, она не вошла в основной доклад, но она вошла в автореферат и ответ собственно на вопрос выглядит так: Да, реакция протекает на протяжении 4 суток, что контролировалось при помощи ЯМР ^{19}F . Эксперимент с избытком пентафторфенолята не проводился. И теперь мы хотим перейти к вопросам официальных оппонентов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Возражений нет? Сомнений в ответах? Всё нормально. Ну, теперь переходим к тому, о чём предупредил соискатель – выступлениям оппонентов. У нас первый оппонент Розенцвейг Игорь Борисович. Есть и второй оппонент.

Оппонент д.х.н. И.Б. Розенцвейг:

Игорь Алексеевич, Вас не слышно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Меня не слышно. Ну всё, переходим к выступлениям официальных оппонентов. И первый оппонент у нас Розенцвейг Игорь Борисович. Сейчас слышно?

Оппонент д.х.н. И.Б. Розенцвейг:

Да, сейчас слышно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Передаю микрофон.

Оппонент д.х.н. И.Б. Розенцвейг:

Коллеги, доброе утро. Слышно ли меня?

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Слышно.

Кошечев Б.В:

Да, слышно.

Оппонент д.х.н. И.Б. Розенцвейг:

Слышно. Я очень рад приветствовать всех. Для меня большая честь выступить в диссертационном совете Новосибирского института органической химии. Всех приветствую, всех с кем знаком очно и заочно, желаю всего хорошего, главное здоровье сейчас в наше время. Но если перейти непосредственно к отзыву, то могу сказать, что работа мне понравилась. Узнав тему работы, в общем долго не раздумывая, согласился достаточно быстро. Ну можно сказать, что разработка эффективных методов направленного синтеза соединений, которые обладают практическими и полезными свойствами, является одной из ключевых задач современной органической химии. Ну и фторорганические соединения конечно занимают очень важное место, занимают очень важную роль. Учитывая огромную важность фторорганических соединений и сферы применения: это и привилегированные фармакофоры, это и материалы особого назначения, которые служат в самых разных областях, в том числе и в критических областях, в критических технологиях.

Важность диссертационной работы, актуальность темы, которая представлена, является очевидной, и актуальность работы сомнений не вызывает. Работа достаточно большая, на 157 страницах изложена, построена она классически, все формальные разделы, которые, как правило, присутствуют в кандидатских диссертациях есть, также присутствуют введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики экспериментов, описание сделанных соединений, список использованных литературных источников, который занимает 120 наименований.

Первая глава – это обзор литературы, около четверти объема работы всей занимает. Обзор посвящен синтезу и химическим свойствам фторированных алкиларилсульфоксидов. Представлены сведения по синтезу этих соединений, которые содержат различные количества атомов фтора в структуре. Обсуждены реакции этих соединений под действием нуклеофилов, электрофилов, оснований, окислителей, восстановителей, представлены сведения о практическом применении этих соединений. В принципе текст очень хорошо структурирован, ясно, грамотно изложен, чёткие достаточно формулировки, необходимая информация раскрыта, представлена хорошо. И самое главное позволяет оценить значимость собственных результатов, которые получены на фоне известных данных. Основное предназначение литературного обзора в этом заключается, и это всё выполняется. Реакционная способность фторсодержащих алкиларилсульфоксидов разнообразна, поскольку присутствуют как электрофильные, так и нуклеофильные фрагменты, C-H кислотные фрагменты, могут вступать в различные превращения. При этом и представлены практически полезные соединения и указано что малоизученными остаются представители, которые содержат 4 или более атомов фтора в структуре.

Далее приводится обсуждение результатов в главе 2. Можно сделать вывод, что сформулированная цель работы успешно достигнута, задачи, которые были в рамках диссертации поставлены, успешно решены, при этом получены новые интересные данные, результаты, представляющие фундаментальную значимость и имеющие перспективу практического использования. К таким результатам следует отнести методы получения дифторметилполифторарилсульфоксидов, которые заключаются в использовании смеси азотной и серной кислот в качестве окислителя. При этом синтезирован большой ряд представителей. Кроме того впервые изучены реакции

дифторметилполифторарилсульфоксидов с различными нуклеофилами, исследована региоселективность замещения атома фтора в этих соединениях в зависимости от природы нуклеофила, природы заместителей в ароматическом кольце и в зависимости от растворителя. Полученные при выполнении исследования результаты позволили автору разработать препаративные эффективные методы синтеза функциональных производных дифторметилполифторарилсульфоксидов, которые сами по себе являются ценными и интересными реагентами: они являются перспективными фармакофорами, предшественниками каких-то новых материалов и наверняка обладают биологической активностью. Результаты имеют фундаментальную значимость, перспективу применения в дальнейшем. Важно что выявлена, обсуждена взаимосвязь между структурой и реакционной способностью синтезированных соединений, и следует отметить, что проведённые исследования выполнены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов и подходов, которые применяются профессионально и вполне обоснованно. Новые соединения исчерпывающе описаны и таким образом достоверность представленных в работе сведений сомнений не вызывает.

Результаты получены лично автором либо при его основополагающем вкладе. Все формальные требования по фактическому наполнению как к обсуждению результатов, так к экспериментальной части соблюдены. В целом диссертация включает критерии научного единства, результаты отражены в виде трех статей в хороших журналах, входящих в международные базы данных, результаты представлены в виде 11 научных докладов на конференциях Всероссийского и международного уровня. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации, выводы достаточно хорошо сформулированы и отражают результат в полной мере. Принципиальных недостатков у работы я не вижу, имеется лишь несколько моментов, которые можно считать дискуссионными, и замечания, которые связаны чисто с оформлением. Первый момент: Цели работы 4 и 5, на мой взгляд, сформулированы излишне детально, при этом они по смыслу вполне соответствуют общим формулировкам, которые приводятся в целях 1-3. Понятно, что без изучения влияния условий и без выделения соединений, без полной характеристики продуктов вряд ли можно утверждать, что расширены области применения и изучены реакции. Таким образом, можно было оптимизировать формулировки целей. На стр. 29 (48 схеме) приводится возможный путь образования продукта 47 из сульфината 45 в реакции Фриса. Предполагается, что образуется интермедиат с частичным замещением атомов хлора в хлориде алюминия. Ну в общем не очень понятно зачем эту стадию частичного замещения атомов хлора вводить. Почему сразу хлорид алюминия без предварительного замещения атома хлора не может хелатироваться по атому кислорода арилоксигруппы, собственно как в классическом варианте реакции Фриса и происходит. Может быть есть какие-то дополнительные сведения, которые позволят объяснить ситуацию. Третье: в главе 1.3 литературного обзора приводятся сведения по биологически активным фторсодержащим алкиларилсульфоксидам. Ну понятно, что эти соединения соответствуют теме литературного обзора, но вот в этом вот разделе литературного обзора появились они как-то вдруг. До этого обсуждался синтез соединений, свойства соединений, и вот эти соединения, которые далее представлены в разделе по биологически активным представителям, их синтез и свойства представлены не были. Наверное их тоже надо как-

то отметить, как-то их синтезировали. Если это не сделано по каким-то причинам, то в общем причины эти не очень понятны. Четвёртое: ну в общем логично, когда материал приводится в обсуждениях от простого к сложному. В связи с этим, может быть имело смысл автору сначала рассмотреть реакции с простыми нуклеофилами, а потом с более сложными нуклеофильными системами. Вот такая логика перехода от простого к сложному мне показалось, что соблюдается не везде. Видимо есть какие-то причины, которые, побудили автора именно вот так материал изложить. Можно было, наверное, начать обсуждение результатов с раздела, в котором обсуждается синтез исходных соединений. А эта часть обсуждений приводится в самом конце работы. То есть мне кажется, что материал можно было бы построить более логически. Пятое: На стр. 63-64 обсуждаются реакции дифторметилсульфоксидов с водными метиламином и аммиаком. В случае водного аммиака образуется побочный продукт элиминирования серосодержащего заместителя (соединение 141). Вот это объясняется наличием в системе гидроксид-анионов. Но видимо можно предположить, что в водном растворе метиламина также содержатся гидроксид-анионы. Однако в этом случае побочный продукт элиминирования серосодержащего заместителя, продукт 141 не образуется? Есть какие-то объяснения влияния количества гидроксидных групп? Ну и шестое: стилистически неудачные фразы, опечатки, знаки препинания несколько штук попались, на них подробно можно не останавливаться. Такого рода замечаний не так много.

Представленные замечания в общем и целом не снижают ценности результатов. Некоторые из них дискуссионные, из серии так я вижу, кто-то видит иначе. В целом, работа вполне соответствует требованиям, представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема разработки эффективных синтетических подходов для получения массива новых фторорганических серосодержащих производных. Полученные в диссертации фундаментальные и практически ориентированные результаты представляют важность для развития химии полифторорганических сероорганических соединений. Работа производит хорошее впечатление по актуальности, новизне, значимости, по другим критериям соответствует требованиям ВАК, в том числе пунктам 9 - 14 положения о порядке присуждения ученых степеней. Автор работы заслуживает вполне присуждения ему ученой степени кандидата химических наук. Протокол в бумажном виде должен был прийти.

Я хочу несколько слов сказать, добавить. В принципе я все вопросы, которые хотел задать, задал в том или ином виде. Хочу несколько моментов отметить, которые может быть на поприще пригодятся или может быть не пригодятся, это, в общем, дело такое. Вот небольшой момент: соединение 48, там по сути арилоксиуксусной кислоты производное. Это в какой-то степени структурный фрагмент известных биологически активных веществ – так называемых прототранов: арилокси- или арилтиоалканкарбоновых кислот. Я рекомендую на эти соединения обратить внимание. И один момент, который дискуссионный. В общем, интересно было бы сопоставить реакционную способность фторсодержащих соединений и каких-то аналогов, в которых атома фтора нет. Вот допустим та же реакция окисления. Вот Константин Петрович задавал вопрос, который тоже у меня был: насколько другие классические методы менее эффективны или неэффективны? Может ли такая селективность окисления, приводящая к образованию сульфоксидов, а не сульфонов в результате переокисления быть вызвана как раз влиянием

этого фтора или всё-таки его нет? Вот здесь было бы интересно посмотреть другие какие-то методы, которые в классических случаях приводят к переокислению, посмотреть, будет ли здесь тоже переокисление, или реакция остановится. То есть, хотелось бы какие-то моменты выявить, которые связаны со спецификой введения атома фтора, кроме нуклеофильного замещения. А в целом, работа хорошая, тема близка. Тема по сероорганике, по галогенорганике, которая в нашем институте развивается. Было очень интересно посмотреть, было интересно подумать, как бы мы решали такие проблемы, если бы они перед нами были сформулированы. В принципе я доволен тем, что мне удалось ознакомиться с такой работой и выступить в роли оппонента. Спасибо.

Кошечев Б.В.

Спасибо. Во-первых, хотел поблагодарить Игоря Борисовича за составленный отзыв, за проделанную работу. И что касается ответов на поставленные вопросы и замечания: что касается первого: Цель работы 4 более широко раскрывает цели 1, 2, 3 с акцентированием внимания на варьирование условий проведения превращений одинаковых реагентов. Цель работы 5 была поставлена согласно требованиям паспорта специальности 02.00.03, п.1 (Выделение и очистка новых соединений). В виду вышесказанного постановка целей работ 4 и 5 является необходимой. Второй вопрос: В работе J. Fluor. Chem. 2003 года авторы не предлагали других путей взаимодействия субстрата с катализатором. Нами была рассмотрена данная схема, и мы, в свою очередь, согласились с мнением авторов процитированной работы. Третий вопрос: Мы решили выделить такие соединения в отдельный подраздел 1.3 для того, чтобы показать их практическую значимость. Методы синтеза таких соединений включают в себя окисление сульфанильной группы в сульфинильную и аналогичны способам получения более простых аналогов. Химические свойства данных соединений не изучались, поэтому они не были представлены в разделе 1.2. Ответ на вопрос №4: Материал, связанный с реакциями (дифторметил) (полифторарил)сульфоксидов с нуклеофилами нами в первую очередь структурировался от наиболее простого субстрата (т.е. пентафторфенильного производного) к более сложным (производные, содержащие в 4 положении функциональные группы). Более узкое структурирование связано с нуклеофильными агентами: как правило, оно шло от ожидаемого результата (замещения атома фтора в ароматическом кольце) к наименее предсказуемому (т.е. гидропроизводным полифтораренов, смесям, содержащим такие гидропроизводные, либо продукты ипсо-замещения). Синтез исходных тиолов и сульфидов был изложен в конце работы, поскольку изучение свойств этих соединений не входит в тематику данной работы. Ответ на 5 вопрос: Известно, что метиламин является более сильным нуклеофилом, чем аммиак, что было продемонстрировано в работе (реакции протекали при более низкой температуре). По всей видимости, реакционная способность метиламина по отношению к ароматическому кольцу является значительно более высокой, чем гидроксид-аниона по отношению к дифторметилсульфинильной группе, поэтому образования гидропроизводных не наблюдается. И ответ на последний заключительный вопрос: Мы снова хотели, конечно, поблагодарить оппонента за тщательный анализ диссертации, и мы согласны со всеми замечаниями.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Игорь Борисович, принимаете ответ? Приняли ответ диссертанта?

Оппонент д.х.н. И.Б. Розенцвейг:

Да, вполне удовлетворительные ответы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Второй оппонент у нас Адонин Николай Юрьевич.

Оппонент к.х.н. Адонин Н.Ю:

Спасибо, Игорь Алексеевич. Уважаемые коллеги. Доброе утро, я хочу воспользоваться тем, что мой отзыв был почти полмесяца назад официально выложен на сайт. И все, кто хотел ознакомиться, ознакомился подробно с теми пунктами, которые я должен там был отразить. Также хочу воспользоваться тем, что Игорь Борисович очень хорошо обсудил диссертацию, и подробно не останавливаться на каких-то деталях. И просто сказать несколько слов про диссертацию. Прежде всего я бы хотел сказать, что диссертация посвящена актуальной проблеме, важной проблеме, связанной с получением целого класса соединений, которые имеют очень хорошие перспективы для различных областей применения. Второе, что хотел бы отметить, это хотел бы отметить качество исполнения данной диссертации, при прочтении чувствуется, что за спиной у соискателя очень хорошая школа, причём школа двухуровневая: с одной стороны – это конечно же и Новосибирский институт органической химии, второе – это Лаборатория галоидных соединений. Диссертация очень хорошо, очень ясно написана, очень хорошо изложена и каких-то таких замечаний не возникло. Хотя по ходу ознакомления с диссертацией у меня возникло таких четыре частных замечания. Но первое – я, к своему удивлению, не обнаружил в автореферате раздел, в котором описывается структура диссертации, хотя эта часть считается достаточно важной и нужной, но тем не менее этот раздел я обнаружил в тексте диссертации. Но, учитывая, что в данный момент диссертации все выложены в Интернете, и скажем так любой желающий может обратиться, зайти на сайт Института и это прочитать, я думаю что при прохождении формальных процедур это замечание не вызовет никаких проблем. Второе замечание, которое возникло связано с неудачными выражениями, например на стр. 38, приведена такая фраза «Увеличение количества атомов фтора приводит к ужесточению условий проведения реакции». Звучит это довольно «интересно». Дальше, на страницах 57–58 автором описывается взаимодействие (дифторметил)[4-(трифторметил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфана (111) со смесью азотной и серной кислот. 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, то есть результат сразу бросился в глаза. На схеме 115 мне не хватило развернутого комментария. То есть представлен интересный результат, по хорошему автору стоило бы как-то это обыграть. Ну и последнее замечание связано с тем, что имеются опечатки, отсутствуют местами запятые, точки. Сразу хочу повторить, что замечания носят частный характер, не снижают общего благоприятного впечатления от диссертации, не влияют на её восприятие. В целом диссертация представляет из себя законченное исследование, достаточно хорошо изложенное, логичное, в целом диссертация по набору критериев полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям, автор Кошечев Борислав Вячеславович безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата

химических наук по специальности 02.00.03–Органическая химия. Я со своей стороны прошу диссертацию поддержать. Спасибо.

Кошечев Б.В:

Спасибо. Я бы в первую очередь хотел поблагодарить Николая Юрьевича за предоставленный отзыв, за проделанную работу и перейти к ответам на вопросы и замечания. Что касается первого вопроса – Согласно Государственному стандарту Российской Федерации 7.0.11-2011 в списке обязательных разделов автореферата не указан раздел, в котором описывается структура и объем диссертации, поэтому мы его не добавляли в автореферат. Ответ на вопрос 2: Да, мы согласны с данным замечанием. Данное выражение можно было заменить например на такое, как «Увеличение количества атомов фтора приводит к увеличению температуры проведения реакции». Ответ на вопрос 3: Снижение выхода в данной реакции может быть связано с разложением дифторметильной группы под действием концентрированной серной кислоты, повышение концентрации приводит соответственно к уменьшению выхода. Подобное превращение описано для октафтортолуола, при его взаимодействии с серной кислотой происходит гидролиз трифторметильной группы, и образуется пентафторбензойная кислота. Ответ на 4 вопрос: На схеме 115 присутствуют реагенты, продукты, их соотношение, условия проведения реакции. Выше на этой же странице приведены литературные данные об изменении относительного количества орто-изомера в реакциях кислородсодержащих соединений с аминами в зависимости от полярности растворителя. Мы посчитали, что этого достаточно. К данной схеме можно было добавить значения выходов получаемых продуктов. Ответ на 5 вопрос. Мы благодарим оппонента за тщательный анализ диссертации и мы, само собой, согласны с данным замечанием оппонента.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Всё, да? Спасибо.

Кошечев Б.В:

Всё. Николай Юрьевич, скажите, пожалуйста, Вы...

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Удовлетворены ответом?

Оппонент к.х.н. Адонин Н.Ю:

Да, Игорь Алексеевич. Всё, спасибо вам большое.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Сейчас общая дискуссия. Общая дискуссия, пожалуйста. Кто желает выступить? Пожалуйста. Ну, я понимаю, что такое молчание говорит о том, что всё понятно и всё было выражено в выступлениях оппонентов, что всё, диссертация хорошая, доклад и четкие ответы диссертанта к диссертации убеждают нас, что голосовать мы должны “За”. Это всё звучало во всех отзывах. Повторяю, то, что есть, высказывая свой мнение. Заключительное слово.

Кошечев Б.В:

В заключительном слове я хотел бы поблагодарить Лабораторию галоидных соединений, в которой я работаю с 2013 года за хорошее отношение, за помощь при проведении экспериментальных работ и оформлении текстов различного уровня, за помощь с реагентами. И особо хотел бы поблагодарить своего научного руководителя Александра Михайловича Максимова за помощь при выполнении диссертационной работы и за очень хорошее и терпеливое отношение к моей работе.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Спасибо. Итак, теперь у нас время подошло к голосованию. Предлагается комиссия – Волчо, Ткачёв, Макаров. Поддерживаете? Кто «за»? Единогласно.

Итак, комиссия закончила работу. Состав счётной комиссии: Волчо, Макаров, Ткачёв. На заседании присутствовало 15 членов диссовета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации - 13. Всего роздано 15 бюллетеней. В урне найдено 15 бюллетеней. Результаты голосования: «за» - 15, «против» - 0, недействительных - 0. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Прошу утвердить результаты голосования? Кто «против»? Кто воздержался? Единогласно «за».

Поздравляю вас с защитой, решением Диссертационного совета вам присуждается учёная степень кандидата химических наук, с чем вас и поздравляю. Решение окончательное.

Кощеев Б.В:

Я хотел бы поблагодарить членов диссертационного совета за высокую оценку моей работы, которая проводилась в течение нескольких лет. Наверное, надо уже слово дать следующему докладчику сегодняшнего дня?

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Уважаемые члены диссертационного совета, нам нужно принять заключение. Заключение рассылалось вам всем на электронную почту и содержит все основные необходимые пункты, которые там должны присутствовать. Если есть какие-то вопросы и замечания к заключению, прошу сейчас их озвучить. Давайте, Алексей Яковлевич?

Д.х.н. Тихонов А.Я.

У меня замечание по поводу личного вклада. Написано, что он состоит в теоретическом обосновании задач исследования. Это довольно-таки круто, по-видимому, надо поскромнее.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Хорошо. Я пока не нашла в каком месте. Сейчас отмечу. Да, нашла. Нашла, я отмечу себе, и мы исправим заключение.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев:

Есть предложения, замечания? Нет.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Прошу голосовать с изменениями, предложенными Алексеем Яковлевичем.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев

Кто «за» данное заключение? Против? Воздержался? Единогласно «За»

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. О.А. Лузина:

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н. И.А. Григорьев

Спасибо.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.



Григорьев И.А.

Лузина О.А.