

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Новосибирского  
института органической химии им Н.Н.  
Ворожцова Сибирского отделения Российской  
академии наук

Д.Ф.М.Н.,  
Е.Т. Багрянская

профессор



«17» июля 2020 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Новосибирского института органической химии им Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук (НIOX CO PAH)**

Диссертация Кощеева Борислава Вячеславовича на тему «Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами» на соискание учёной степени кандидата химических наук выполнена в Лаборатории галоидных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НIOX CO PAH).

В 2016 году Кощеев Б.В. окончил Новосибирский государственный университет по специальности «Химия». В период подготовки диссертации соискатель Кощеев Б.В. работал в НIOX CO PAH, с августа 2016 г. по настоящее время в должности младшего научного сотрудника Лаборатории галоидных соединений с совмещением с января 2019 г. по настоящее время с должностью младшего научного сотрудника Лаборатории фотокатализа.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2020 г. в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им Н.Н. Ворожцова CO PAH.

Научный руководитель – к.х.н. Максимов Александр Михайлович, занимает должность старшего научного сотрудника Лаборатории галоидных соединений.

Доклад по материалам диссертационной работы «Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук был представлен на Объединённом научном семинаре НIOX CO PAH, рецензент – заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» д.х.н. Адонин Николай Юрьевич.

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Кощеева Б.В. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им Н.Н.



Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) в период с 2015 по 2020 гг.

Тема диссертационной работы утверждена 16 сентября 2016 г. на заседании Учёного Совета НИОХ СО РАН (протокол № 8).

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ по государственным заданиям НИОХ СО РАН V.44.5.8. “Создание новых эффективных методов синтеза соединений с заданными функциональными свойствами на основе ароматических и гетероциклических соединений, включая полифторированные производные”, V.45.3.10. “Разработка методов синтеза органических и гибридных соединений для создания новых функциональных наноструктурированных материалов” и проекту РНФ 16-13-10156 “Донорно-акцепторные хромофоры с квадратичной оптической нелинейностью в ближней ИК области для создания электрооптических материалов радиопотоники”.

**Личный вклад автора в работу.** Вклад автора состоит в проведении всех химических экспериментов, выделении продуктов реакций, структурной идентификации продуктов превращений с использованием спектральных и аналитических данных. Автор диссертации 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.

**Актуальность темы.** Химия полифтораренов является одним из ведущих направлений современной органической химии и привлекает к себе внимание как в России, так и за рубежом. Такие соединения и их производные нашли применение в медицине, сельском хозяйстве, а также в производстве полимеров, жидких кристаллов и полупроводников. Среди гетероатомных производных таких соединений благодаря простоте введения серусодержащей функции, наряду с широкой возможностью модификации атома серы огромный интерес представляют тиополифторарены. Последние представляют большой интерес в различных областях прикладных исследований: в качестве компонентов дендронов, фоторезисторов, люминесцентных структур, компонентов наноразмерных частиц драгоценных металлов, препаратов для лечения рака, болезней глаз.

В последнее время представляет интерес получение соединений, содержащих (фторалкил)тио заместитель. Значительное количество соединений, используемых в медицине и сельском хозяйстве имеет в своём составе  $-S(O)_nR_F$  группу, где  $n = 0$  или 1,  $R_F = CFH_2$ ,  $CF_2H$ ,  $CF_3$  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. При этом сульфоксиды, содержащие в ароматическом кольце 4 и более атомов фтора, практически не известны. В этой связи разработка методов синтеза и изучение химических свойств диформетилполифторарилсульфоксидов является актуальной задачей.

**Цель работы** заключалась в развитии методов синтеза диформетилполифторарилсульфоксидов и исследовании их реакций с нуклеофилами.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Расширение области применения реакции окисления диформетилполифторарилсульфидов 100%  $HNO_3$  и поиск условий модификации синтеза с целью сокращения времени реакции;
2. Изучение реакций (диформетил)(пентафторфенил)сульфоксида как простейшего представителя диформетилполифторарилсульфоксидов с C-, N-, O-или S-нуклеофилами;



3. Исследование реакций 4-замещённых дифторметилполифторарилсульфоксидов 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.** В ходе проведенного исследования разработан метод получения дифторметилполифторсульфоксидов, заключающийся в действии на соответствующие сульфиды смеси коммерчески доступных азотной и серной кислот. Впервые действием ~100%  $\text{HNO}_3$  получен полифторарен, содержащий две сульфинильные группы. Получен ряд новых дифторметил(полифторарил)сульфоксидов с заместителями в положении 4. Изучены реакции дифторметил(полифторарил)сульфоксидов с различными нуклеофильными реагентами.

На примере пентафторфенильного производного показано, что основным направлением атаки нуклеофила является положение 4 ароматического кольца. В случае метиламина, как N-нуклеофила, направление атаки зависит от полярности растворителя. Для неполярных растворителей преимущественным местом атаки становится положение 2 ароматического кольца. Изучены реакции с различными нуклеофилами дифторметилполифторарилсульфоксидов, содержащих в положении 4 полифторированного ароматического кольца заместитель, препятствующий протеканию по этому положению реакций нуклеофильного замещения. Введение таких заместителей дало возможность исследовать реакции нуклеофилов по другим возможным реакционным центрам и изучить влияние заместителей на протекание таких процессов. В качестве заместителей рассматривались атом водорода, акцепторная трифторметильная или донорная метоксигруппы. 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 реакции 4-замещённых дифторметилполифторарилсульфоксидов с одним эквивалентом фенолята натрия установлено, что реакция протекает с образованием как моно- так и бис-феноксипроизводных. 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-[(дифторметан)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(пентафторбензол)-сульфинил]бензола с 1 экв. фенолята натрия. Показано, что в 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.

В то же время при действии гидроксида натрия на 4-замещённые сульфоксиды происходит замена дифторметилсульфинильной группы на водород и получаются гидропроизводные полифтораренов. Данное превращение распространено на широкий круг 4-замещённых производных. 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.



**Практическая значимость работы.** Полученные результаты характеризуются общеметодологическим значением для развития тонкого органического синтеза. Предложены надёжные и эффективные методы синтеза широкого ряда практически неизвестного ранее класса соединений – дифторметилполифторарилсульфоксидов. Систематическое исследование их реакционной способности в реакциях с нуклеофилами дало в результате широкий круг функциональных производных, ряд из которых может быть полезен для создания новых материалов, в частности, для получения спейсерных блоков, которые могут быть использованы в фотонике.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Работа выполнена с применением современных методов органического синтеза. Выделение и очистка дифторметилполифторсульфоксидов и продуктов их превращений в реакциях с нуклеофилами осуществлены методами экстракции, перегонки, возгонки, перекристаллизации, а также хроматографическим разделением. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены физико-химическими методами:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения, ГХ-МС, ГХ, данными элементного анализа.

**Положения, выдвигаемые на защиту.**

1. Увеличение концентрации катиона нитрония способствует сокращению времени реакции окисления дифторметилполифторарилсульфоксидов азотной кислотой.

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

3. В реакциях 4-замещенных дифторметилполифторарилсульфоксидов 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 дифторметилполифторарилсульфоксидов 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 дифторметилполифторарилсульфоксидов с метилатом натрия наблюдается помимо замещения атомов фтора на метокси-группу также замена сульфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

**Обоснованность научных положений и выводов.** Достоверность представленных результатов в работе обеспечена тщательностью проведения синтетического эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования. Структура всех полученных в работе соединений надёжно установлена спектральными и аналитическими методами. Результаты автора многократно обсуждались на отечественных и международных конференциях. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым сообществом основано на публикациях в рецензируемых журналах.

**Результаты могут быть использованы** в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся разработками и исследованиями в области химии полифтораренов: ИХ СО РАН, ИХКГ СО РАН, НГУ, ИНЭОС РАН, ИОС УрО РАН, ИрИХ СО РАН.

**Соответствие специальности 02.00.03 – органическая химия.** Диссертационная работа соответствует пункту 1 “Выделение и очистка новых соединений”, пункту 2



“Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования”, пункту 7 “Выявление закономерностей типа «структура – свойство»” паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия.

**Полнота опубликования результатов.** 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.

**Статьи в рецензируемых журналах:**

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>

**Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

1) Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение дифторметилполифторфенилсульфоксидов и изучение их реакций с некоторыми нуклеофильными агентами. *Всероссийская школа-конференция “Актуальные проблемы органической химии”* – пгт Шерегеш. – 21-27 мая 2015. – С. 133.

2) Koshcheev, 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.

3) Кошечев, Б.В. Синтез дифторметилполифторфенилсульфоксидов и их взаимодействие с О-нуклеофилами. *53-я международная научно-студенческая конференция “МНСК-2015”, Секция “Химия”* – г Новосибирск. – 11-17 апреля 2015. – С. 32.

4) Кошечев, Б.В. Получение дифторметилполифторфенилсульфоксидов и изучение их реакций с некоторыми нуклеофильными реагентами. *XXV Менделеевская конференция молодых учёных* – г Томск. – 19-25 апреля 2015. – С. 34.

5) Кошечев, Б.В. Взаимодействие дифторметилполифторарилсульфоксидов с различными нуклеофилами. *54-ая международная научно-студенческая конференция “МНСК-2016”, Секция “Химия”* – г Новосибирск. – 16-20 апреля 2016. – С. 43.

6) Кошечев, Б.В. Синтез дифторметилполифторарилсульфоксидов 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.

7) Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение дифторметилполифторарилсульфоксидов и их взаимодействие с различными нуклеофилами. *Кластер конференций “Оргхим-2016”*. – г. Санкт-Петербург. – 27 июня-1 июля 2016. – С. 128-129.

8) Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Получение дифторметил-(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.

9) Кощев, 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.

10) Кощев, 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.

11) Кощев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Взаимодействие 4-замещенных диформетилполифторарилсульфоксидов с нуклеофилами. *Всероссийская научная конференция МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ* – г. Москва. – 17-20 января 2020. – С. 61.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Кощева Б.В. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

**Решение о рекомендации работы к защите.** По мнению участников семинаров, автор Кощев Б.В. является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Кошчевым Б.В. работы не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Кощева Борислава Вячеславовича является важным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне. Работа посвящена развитию методов синтеза диформетилполифторарилсульфоксидов и изучению их реакций с нуклеофилами. Отмечено, что работа является целенаправленной и комплексной. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования. Интерпретация полученных экспериментальных данных выполнена на профессиональном уровне.

Постановили: рекомендовать диссертацию Кощева Борислава Вячеславовича «Синтез диформетилполифторарилсульфоксидов и их реакции с некоторыми нуклеофилами» к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заключение принято по итогам Объединённого научного семинара НИОХ СО РАН. Всего в обсуждении приняло участие 12 человек, в том числе 5 кандидатов наук и 5 докторов наук; выступивших за данное заключение 12 человек, против 0, воздержалось 0, протокол № 5 от 17.07.2020 года.

Председатель Объединённого научного семинара

Зам. директора по

научной работе НИОХ СО РАН

Д.И.И.

Учёный секретарь НИОХ СО РАН

Н.С.К.Х.Н.



Третьяков Евгений Викторович

Бредихин Роман Андреевич