

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Никульшина Павла Викторовича «Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Химия фторорганических соединений является специфической областью органической химии. Эта область получила ощутимый импульс к своему интенсивному развитию благодаря потребностям ряда высокотехнологичных отраслей промышленности, таких, например, как химическая, атомная и аэрокосмическая, в материалах с уникальными свойствами. Развитие современных материаловедения, техники, медицины, сельского хозяйства и др. сопряжено с широким применением фторсодержащих органических соединений, среди которых важными классом являются полифторарены. Наличие в ароматическом ядре полифтораренов других галогенов открывает широкие возможности для их функционализации или использования их в качестве «строительных блоков» при создании различных материалов.

К сожалению, основные подходы к получению хлор- и бромпроизводных полифторароматических соединений базируются либо на неполной замене атомов галогенов на фтор в реакциях перхлор- или пербромаренов с фторидом, либо на электрофильном дегидрогалогенировании соответствующих полифтораренов, протекающем под действием галогенов в среде олеума. Указанные подходы позволяют получать ограниченное число хлор- и бромполифтораренов. Методы получения таких соединений, основанные на замене аминогрупп в соответствующих аминопроизводных полифторароматических соединений, находят ограниченное применение вследствие труднодоступности в индивидуальном виде исходных аминопроизводных.

Из вышесказанного вытекает, что разработка новых подходов к получению хлор- и бромпроизводных полифторароматических соединений остается до настоящего момента актуальной задачей. В связи с чем автором разрабатывался альтернативный путь синтеза этих соединений, заключающийся в замене легко и достаточно селективно вводимой с помощью нуклеофильного замещения в полифторарен тиольной группы на атом хлора или брома.

Целью диссертационной работы Никульшина П.В. ставилось исследование термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источ-

никами, направленное на разработку общих препаративных методов получения различных хлор- и бромполифтораренов, включая труднодоступный 1,2,4-трифтортрихлорбензол; изучение реакций нуклеофильного замещения 1,2,4-трифтортрихлорбензола.

При оформлении диссертации использована стандартная компоновка материала. Диссертация Никульшина П.В. изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 141 схему. Работа состоит из введения, главы литературного обзора, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 143 наименований. Материалы диссертации изложены в 7 статьях (все публикации в журналах из перечня ВАК) и тезисов 12 докладов, сделанных на конференциях разного уровня.

В первой главе Никульшиным П.В. проанализированы литературные данные по существующим методам введения атомов хлора и брома во фторированное и полифторированное ароматическое кольцо. В выводах к литературному обзору автором совершенно обосновано констатируется тот факт, что существовавшие на момент начала работы методы получения хлор- и бромполифтораренов ограничивали развитие химии полифтораренов и поиску областей их практического использования.

Во второй главе представлены результаты исследований, направленных на разработку достаточно общего метода введения атомов хлора и брома в полифторароматические соединения. Предложенный автором подход к решению поставленной проблемы базировался на использовании радикальных процессов замены подходящей функциональной группы, формально включающих участие атомарных хлора и брома. В качестве эффективно замещаемой галогенами функциональной группы автором была выбрана тиольная группа, легко вводимая в полифторарен с помощью реакции нуклеофильного замещения с использованием гидросульфида калия. А в качестве галогенирующих агентов Никульшиным П.В. были использованы PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PBr_5 и Br_2 в замкнутых реакторах, а также Cl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и Br_2 — в проточной системе.

Третья глава диссертации посвящена изучению взаимодействия 1,2,4-трифтортрихлорбензола с О-, S-, N- и C- нуклеофилами. Показано, что при взаимодействии 1,2,4-трифтортрихлорбензола с *i*-PrONa, KSH, жидким аммиаком и этилцианоацетатом в присутствии K_2CO_3 получают смеси изомеров с выходами 89-91%. При этом основным изомером является производное, содержащее заместитель в положении 5 исходного арена. Автором было про-

демонстрировано, что наиболее селективно реакция нуклеофильного замещения протекает с KSH и этилцианоацетатом. В то же время предпринятая автором попытка введения в исходный арен гидроксильной группы с целью получения 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенола нагреванием с водным раствором КОН при $\sim 220^{\circ}\text{C}$ в течение 5 суток привела к низкой конверсии исходного соединения ($\sim 25\%$). При этом образовывалась смесь изомеров с суммарным выходом полифторхлорфенолов около 13%.

В экспериментальной части (глава 4) Никульшиным П.В. достаточно подробно описаны экспериментальные процедуры, призванные подтвердить данные, представленные в главах 2 и 3 диссертации.

Завершают диссертационную работу выводы и список цитированной литературы. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

В ходе работы Никульшиным П.В. был получен целый ряд важных и новых результатов к которым, прежде всего, следует отнести обнаружение того факта, что процесс замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора или брома протекает с высокой селективностью под действием таких источников галогенов, как SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_5 , PBr_5 , $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$, позволяя получать целевые продукты высокой чистоты с хорошими выходами. Автор продемонстрировал, что реакции хлорирования и бромирования полифторарентиолов могут проводиться как в проточной системе при $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, так и в герметичном реакторе при температурах $150\text{--}240^{\circ}\text{C}$. Предложенный в диссертационной работе метод может быть использован не только для синтеза моноклор- и монобромполифтораренов, но также может быть применен для получения соответствующих дихлор- и дибромпроизводных. При этом атомы хлора и брома в конечных полифторбензолах оказываются в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к заместителю или атомам хлора и брома. Автор впервые изучены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами. Показано, что в этих реакциях преимущественно образуется изомер, содержащий заместитель в *орто*- и *пара*-положениях относительно атомов хлора. По сути, автором реализован оригинальный подход к управлению процессами радикального галогенирования: в ароматическом ядре с помощью высокоселективной реакции нуклеофильного замещения формируется реакционный центр, который далее подвергается селективному радикальному хлорированию или бромированию.

Практическая ценность работы Никульшина П.В. состоит в том, что автором разработан общий метод получения различных хлор- и бромполифто-

раренов, включая производные ряда бензола, индана, дифенила и пиридина, причем данный метод также применим для синтеза дихлор- и дибромполифтораренов. Автором разработан новый метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, базирующийся на использовании технической смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов и заключающийся во введении в тетрафтордихлорбензолы тиольной группы с последующим её замещением на атом хлора. Также автором предложен новый способ получения труднодоступного 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола хлорированием смеси дихлорангидрида тетрафторфталевой кислоты и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида хлором в проточной системе при 500-550°C.

При отсутствии принципиальных возражений к содержательной части диссертационной работы Никульина П.В. у оппонента имеется несколько замечаний к оформлению диссертации и автореферата:

1. Как в автореферате, так и в диссертации встречаются опечатки (например «Изветно», стр. 90 диссертации и стр. 21 автореферата), в некоторых местах отсутствуют запятые.

2. В подразделе «1.1.1. Хлорирование и бромирование фторбензола и фторпиридинов» на стр. 10 почему-то обсуждается нитрование «При нитровании фторбензола азотной кислотой получается следующая смесь орто-, мета- и пара- изомеров: 12.0; 1.0; 87.0 [4]».

3. В этом же подразделе введены соединения 1 и 2, но я нигде не нашел, что же они из себя представляют.

4. С нумерацией соединений тоже не все гладко. Довольно часто как в тексте диссертации, так и в тексте автореферата встречаются номера соединений, следующие за полными их названиями без скобок, хотя по правилам в этих случаях номера соединений должны быть заключены в круглые скобки.

5. В тексте диссертации названия целого ряда схем и собственно схемы оказались на разных страницах.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают ее ценности и благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований. В результате проведенных исследований автором разработаны новые методы получения хлор- и бромпроизводных полифторароматических соединений.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, а список опубликованных работ свидетельствует о достаточной полной ее апробации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», введенного в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-квалификационной работой, содержащей совокупность теоретических положений, квалифицируемых как научное достижение в области химии фторированных органических соединений. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Никульшин Павел Викторович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементо-органических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, д.х.н., профессор РАН

Адонин Николай Юрьевич

«19» сентября 2016 г.

Подпись Адонина Н.Ю. удостоверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.



Козлов Д.В.

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: adonin@catalysis.ru