

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения
Института элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Академик РАН  А.М. Музафаров

« 22 » июля 2016 г.



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию П.В.Никульшина «Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Фторорганические соединения находят применение в машиностроении, авиационной, космической и атомной промышленности, а также в фармацевтике и агрохимии. Синтез и исследование свойств фторорганических соединений привели к решению ряда фундаментальных проблем органической химии.

Среди фторорганических соединений важным классом являются полифторарены. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в разработке методов получения полифтораренов, исследованию их химических свойств и в поиске областей их практического использования, включая фармацевтику и агрохимию, создание полимеров, жидких кристаллов, полупроводниковых материалов, дендримеров. Осуществление исследований в этих направлениях проводятся с использованием в качестве базовых соединений – хлор- и бромполифтораренов, которые являются также ключевыми продуктами для введения в полифторароматические соединения различных функциональных групп.

Однако, существующие к настоящему времени методы получения хлор- и бромполифтораренов имеют ограниченный характер и в связи с этим разработка новых путей синтеза хлор- и бромполифтораренов является актуальной задачей. Выбранный диссертантом путь синтеза этих соединений на основе полифторарентиолов, легко получаемых из полифтораренов с помощью реакций нуклеофильного замещения атомов фтора на тиольную группу и последующей заменой последней на атомы хлора и брома, является важной задачей. С учётом сказанного тема диссертационной работы П.В.Никульшина по изучению термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками представляется актуальной.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, двух глав общей части, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

В литературном обзоре рассмотрены методы получения хлор- и бромполифтораренов, включающие замену атомов водорода и функциональных групп в ароматическом кольце фторсодержащих бензолов и пиридинов на атомы хлора и брома, а также реакции перхлор- и пербромаренов с фторидом калия при нагревании. Можно согласиться с основным выводом диссертанта, что эти методы ограничены синтезом простейших хлор- и бромпроизводных полифтораренов, а также доступностью исходных фторсодержащих соединений для введения в них атомов хлора и брома. Это снижает возможности в развитии химии полифтораренов, а также работы по их практическому использованию.

На основании данных литературного обзора диссертантом осуществлена оценка достижений и недостатков в этой области химии, что было важно при формулировании целей работы.

В первой главе общей части рассмотрены результаты исследований диссертанта по замене тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома в термических реакциях. Эти исследования привели к разработке нового метода получения разнообразных хлор- и бромполифтораренов (ряды бензола, индана, дифенила, пиридина) в

реакциях полифторарентиолов с хлором ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) или бромом ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) в проточной системе. Процесс замены SH – группы на атомы хлора и брома происходит с высокой селективностью. Целевые продукты получаются с хорошими выходами и с высокой чистотой. Таким способом были синтезированы индивидуальные изомерные хлор- и бромполифторароматические соединения. Диссертантом было показано, что замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора также осуществляется с помощью SOCl_2 и SO_2Cl_2 как источников хлора в проточной системе.

Следует отметить разработанный в диссертации метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, основанный на использовании технической смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов. Метод заключается во введении тиольных групп в эти изомеры с последующим замещением этих групп на атомы хлора под действием Cl_2 в проточной системе при 400°C .

В диссертации рассмотрен возможный механизм процесса замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома в проточной системе. На примере реакции пентафторбензолтиола с Cl_2 было высказано соображение о протекании процесса с промежуточным образованием пентафторбензолсульфенилхлорида. Можно согласиться с утверждением диссертанта, что участие подобных продуктов могло бы происходить и в других реакциях полифторарентиолов с Cl_2 и Br_2 .

В технологическом отношении ценность диссертационной работы П.В.Никульшина с использованием проточной системы для замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома заключается в осуществлении непрерывного метода для производства тех или иных продуктов.

При рассмотрении материала диссертации возникает вопрос о возможности замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом иода.

Однако, такие реакции в диссертации не рассматриваются. Осуществим ли такой процесс в проточной системе, остаётся не ясным?

Используя возможности реакций в проточной системе, П.В.Никульшиным был разработан метод получения труднодоступного тетрафтор-*o*-дихлоробензола из смеси дихлорангидрида тетрафторфталевой кислоты и 4.5.6.7-тетрафтор-3.3-дихлорфталида в реакции этих соединений с Cl_2 при $\sim 550^\circ\text{C}$.

Кроме реакций в проточной системе, в диссертации также содержится и анализируется материал об осуществлении процесса замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома при более низкой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$). Процесс происходит в течение нескольких часов и реализуется в ампулах. Для реакций хлорирования в качестве источников хлора использованы SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_5 , а для реакций бромирования PBr_5 , смесь $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$ и Br_2 . Целевые продукты (ряды бензола, индана, дифенила, пиридина) получены с хорошими выходами и обладают высокой чистотой. В работе на примере реакций пентафторбензолтиола с PCl_5 и PBr_5 рассматривается предполагаемый механизм замены тиольной группы на атомы хлора и брома, включающий промежуточное участие, например, пентафторбензолсульфенилхлорида. При этом в качестве успеха диссертанта следует отметить зафиксированное образование с помощью ЯМР ^{31}P и хроматомасс-спектрометрии тиофосфорил хлорида и тиофосфорил бромида как дополнительное свидетельство в пользу предполагаемого механизма реакций. К сожалению, этот раздел не лишён опечаток (стр.54 55).

Следует отметить интересный факт, обнаруженный в диссертации при сравнении реакционной способности пентафторбензолтиола с PBr_5 и Br_2 . Было найдено, что процесс с PBr_5 осуществляется легче, чем с Br_2 . В диссертации дано объяснение этому факту с помощью сравнения величины энергии аксиальной P-Br связи в тригональной бипирамиде PBr_5 (28 ккал/моль) и в Br_2 (45.4 ккал/моль).

Во второй главе диссертации описаны реакции ставшего доступным в результате исследований диссертанта 1.2.4-трифтортрихлорбензола с O-, S-, N- и C- нуклеофилами. Показано, что в реакциях нуклеофильного замещения в 1.2.4-трифтортрихлорбензоле преимущественно образуется изомер, содержащий заместитель в *орто* – и *пара* –положениях положениях относительно атомов хлора. При этом в качестве важного аспекта диссертационной работы П.В.Никульшина следует отметить, что для объяснения наблюдаемой ориентации автор использовал данные английских химиков (Чамберс и сотр.), выяснивших с помощью изучения кинетики нуклеофильного замещения в C_6F_3Cl и изомерных $C_6F_4Cl_2$ закономерности активирующего влияния атомов хлора из различных положений по отношению к фтору в полифторхлорбензолах. Как оказалось, данные английских исследователей и результаты, полученные П.В.Никульшиным в реакциях нуклеофильного замещения в 1.2.4-трифтортрихлорбензоле, согласуются. Селективное протекание реакции данного соединения с KSH могло бы позволить диссертанту провести реакции 2.5-дифтор-3.4.6-трихлорбензолтиола с хлором или его источниками. Однако, в диссертации этот материал отсутствует.

Экспериментальная часть (глава 4) диссертации содержит подробные описания экспериментов.

В завершающей части диссертации даны выводы, обоснованность которых не вызывает сомнений. Список цитируемой литературы содержит 143 ссылки.

По теме диссертации опубликовано семь статей в рецензируемых отечественных и международных журналах, входящих в список ВАК. Результаты работ докладывались на 12 Всероссийских и Международных конференциях. Автореферат полно отражает содержание диссертации.

Работа выполнена на хорошем научном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования.

Замечания и предложения не влияют на положительную оценку диссертации П.В.Никульшина.

Отзыв обсуждён на заседании коллоквиума Лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС РАН от «21» июля 2016 года, (протокол № 7/16).

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Никульшина Павла Викторовича «Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по значимости поставленных и решённых в ней проблем, по научному уровню и объёму полностью соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а П.В.Никульшин заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заведующий лабораторией
фторорганических соединений
ИНЭОС РАН, д.х.н.

С.М.Игумнов

Подпись д.х.н. С.М.Игумнова заверяю.
учёный секретарь ИНЭОС РАН, д.х.н.



С.Е.Любимов

« 22 » июля 2016 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Наш адрес: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Телефон / факс: (499) 135-92-02 / (499) 135-50-85

e-mail: larina@ineos.as.ru / <http://www.ineos.as.ru/>