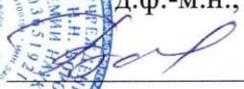


“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирского
института органической химии им.
Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук
д.ф.-м.н., профессор


Е.Г. Багрянская


» июня 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук по диссертации Никульшина П.В.

Диссертация «Изучение термических реакций
полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками»
выполнена в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН

В период подготовки диссертации соискатель Никульшин Павел Викторович проходил обучение в аспирантуре НИОХ СО РАН (2006-2009 г.) и затем работал в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН в лаборатории галоидных соединений в должности лаборанта-исследователя, инженера и младшего научного сотрудника.

Тема диссертационной работы Никульшина П.В. утверждена 22 декабря 2006 г. на заседании Ученого Совета НИОХ СО РАН (протокол №13).

В 2006 г Никульшин П.В. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2009 г. в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Платонов Вячеслав Евдокимович, главный научный сотрудник лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:
Диссертационная работа Никульшина П.В. посвящена разработке методов термической замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора или брома.

Актуальность работы. Существовавшие до настоящей работы методы получения хлор- и бромполифтораренов давали возможность синтезировать ограниченное число этих соединений. В тоже время хлор- и бромполифторарены являются базовыми для поиска областей практического использования полифторароматических соединений, включая медицину, сельское хозяйство, созданий полимеров, жидких кристаллов, полупроводниковых материалов. В этой связи разработка новых путей синтеза хлор- и бромполифтораренов является актуальной задачей, решение которой предложено в диссертационной работе Никульшина П.В..

Научная новизна и практическая значимость работы. В результате проведённого исследования изучены реакции известных и новых полифторарентиолов с хлором и бромом, а также их источниками: SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_5 , PBr_5 , $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$. Показано, что процесс замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора или брома протекает с высокой селективностью, хорошими выходами и целевые продукты получают с высокой чистотой. Реакции хлорирования и бромирования полифторарентиолов осуществляют в проточной системе при 400-500°C, либо в ампулах при 150-240°C. Таким образом был разработан общий метод получения различных хлор- и бромполифтораренов, включая производные ряда бензола, индана, дифенила и пиридина. Данный метод реализован для синтеза не только монохлор- и монобромполифтораренов, но и дихлор- и дибромполифтораренов. При этом атомы хлора и брома в полифторбензолах находятся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к заместителю или атомам хлора и брома. Производные перфториндана содержат атомы хлора и брома в 5- или 5- и 6-положениях, декафтордифенила – в положении 4- и 4,4'-, пентафторпиридина - в положении 4.

Разработан новый метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, основанный на использовании технической смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов. Метод заключается во введение в тетрафтордихлорбензолы тиольной группы и её замещение на атом хлора. Процесс хлорирования осуществляется с помощью Cl_2 в проточной системе при ~400°C или периодически с использованием PCl_5 (~200°C). 1,2,4- Трифтортрихлорбензол получен с хорошим выходом и обладает высокой чистотой.

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.

Впервые изучены реакции 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 относительно атомов хлора.

Личный вклад соискателя. заключается в анализе литературных данных, участии в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, написании статей и других материалов.

Работа характеризуется высоким научным и экспериментальным уровнем проведения исследований, квалифицированным применением необходимых физико-химических методов анализа синтезированных соединений. Достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений.

Диссертационная работа соответствует специальности «органическая химия» (02.00.03).

Результаты работы рекомендуется использовать в научных исследованиях Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Московского государственного университета им. Ломоносова (г. Москва), Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), Волгоградского государственного технического университета (г. Волгоград), Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск).

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях из списка ВАК:

1. Платонов В.Е., Максимов А.М., Дворникова К.В., Никульшин П.В. Фторорганические серосодержащие соединения. V. Сопиролиз полифторарентиолов, - гетарентиолов и их производных с хлором и бромом // Журнал органической химии. – 2005. – Т. 41. – № 11. – С. 1681–1687.

2. Platonov V.E., Nikulshin P.V., Maximov A.M. Substitution of thiol groups in polyfluoroarene thiols for chlorine and bromine atoms. Production of chloro- and bromopolyfluoroarenes // Fluorine Notes. – 2010. – Vol. 1. http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2010/1_2010/letters/index.html

3. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез хлор- и о-дихлорполифтораренов пиролизом полифторарентиолов в присутствии хлора // Журнал прикладной химии – 2010. – Т. 83. – № 7. – С. 1148-1152.

4. Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Lotkov A.I., Meisner L.L. Preparation of 1,4-dibromotetrafluorobenzene from 4-bromtetrafluorobenzene thiol and bromine reactions of 1,4-dibromotetrafluorobenzene with KSH // Fluorine Notes. – 2011. – Vol. 2. http://notes.fluorine1.ru/public/2011/2_2011/letters/letter2.html

5. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез 1,2-дихлортетрафтор- и 1,2,4-трифтортрихлорбензолов // Журнал органической химии – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 538–545.

6. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами // Журнал органической химии – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 33–39.

7. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Получение хлорполифтораренов из полифторарентиолов и PCl_5 // Журнал органической химии – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 217–221.

Основные результаты диссертации доложены на отечественных и международных конференциях:

1. Никульшин П.В. Высокотемпературный синтез хлор- и бромполифтораренов действием на полифторарентиолы хлора или брома // XLIII Международная научная студенческая конференция: Сборник докладов. – Новосибирск, 2004 - С. 137.

2. Платонов В.Е., Краснов В.И., Максимов А.М., Виноградов А.С., Никульшин П.В. Разработка новых методов синтеза в химии полифторароматических соединений // Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики»: Сборник тезисов. – Северск, 2004. – Т. 1. – С. 6–11.

3. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Синтезы 1,2,4-трихлортрифторбензола, 2,4,5-трихлор-3,6-дифторфенола и –тиофенола – базовых соединений для создания новых фторсодержащих пестицидов // II конференция «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности»: Сборник тезисов. – Пермь, 2004, С. 209.

4. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Хлор- и бромполифторарены. Разработка метода получения на основе полифторарентиолов // Конференция РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий»: Сборник тезисов. – Владимир, 2005, С. 56-57.

5. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Синтезы хлор и бромполифторарентиолов соapiroлизом полифтораренмоно- и –дитиолов с хлором и бромом // 7-я Всероссийская конференция «Химия Фтора»: Тезисы тезисов. – Москва, 2006. – Р-54.

6. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Synthesis and Thermolytic Reactions of Polyfluoroarenethiols // 13 Deutscher Fluortag and 7th Regular German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry. Schmitt (Germany), 2008, Sept. 29 – Oct. 2.

7. Платонов В.Е., Никульшин П.В., Максимов А.М. Замена тиольной группы в полифторарентиолах атомами хлора и брома. Получение хлор- и бром полифтораренов. «Соединения фтора. Химия, технология, применение». Сборник научных трудов ФГУП РНЦ «Прикладная химия» (юбилейный выпуск). Санкт-Петербург: Теза, 2009. С. 166–172.

8. Никульшин П.В. Реакции 1,4-дибром- и 1,4-дихлортетрафторбензола с KSH и KOH в смеси этиленгликоля и ДМФА // XLIX Международная научная студенческая конференция: Сборник тезисов. – Новосибирск, 2011 – С. 59.

9. Никульшин П.В., Платонов В.Е., Максимов А.М. Synthesis of 1,2-Dichlorotetrafluorobenzene by Chlorination of 5,6,7,8-Tetrafluoro-1,4-benzodioxane and 3,4,5,6-Tetrafluorophthaloyl Dichloride // «Current Topics in Organic Chemistry» Сборник тезисов: Новосибирск, 2011 - С. 157.

10. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез хлор- и бромполифтораренов взаимодействием полифторарентиолов с PCl_5 и Br_2 // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора»: Тезисы тезисов. – Москва, 2012. – Р-24.

11. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами // 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора»: Тезисы тезисов. – Томск, 1-5 Июня 2015. – С. 103-105

12. П.В. Никульшин, А.С. Виноградов, Б.В. Кощев, А.М. Максимов, В.Е. Платонов Синтез полифтордифенилтиолов и их реакции с хлором, хлоридом фосфора (V) и бромом // IV Всероссийская конференция по органической химии: Сборник тезисов. – Москва, 22-27 Ноября 2015. – С. 169.

Во время выполнения работы Никульшин П.В. проявил себя как самостоятельный и квалифицированный исследователь. Никульшин П.В. является соисполнителем гранта РФФИ. Он активно участвовал в молодёжных конкурсах НИОХ СО РАН, а также успешно выступал со стендовым и устными докладами на различных конференциях.

Диссертация «Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками» Никульшина П.В. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заключение принято на объединенном заседании семинара ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Присутствовало на заседании 20 чел. Результаты голосования «за» - 20 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 8 от 10 июня 2016 года.

Председатель семинара,
Зам. Директора по науке
Д.х.н., проф.



Третьяков Е.В.

Секретарь семинара, к.х.н.



Оськина И.А.