

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Никульшина Павла Викторовича

«Изучение термических реакций полифтораренов с хлором, бромом и их источниками»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Синтез и изучение свойств полифторароматических соединений открывают пути к решению ряда фундаментальных проблем химии аренов. Хлор- и бромпроизводные полифтораренов являются базовыми соединениями для синтеза широкого круга замещённых полифторароматических соединений, нашедших применение в медицине, космической, атомной, авиационной промышленности, сельском хозяйстве, создании полимеров, жидких кристаллов, полупроводниковых материалов.

Однако, существующие методы получения хлор- и бромпроизводных полифтораренов ограничены доступностью исходных соединений и охватывают, по большей части, примеры с одним или двумя атомами хлора и брома, связанных с ароматическим кольцом.

Поиск удобных путей синтеза ранее труднодоступных производных хлор- и бромпроизводных полифтораренов является актуальной задачей, решение которой предложено в диссертационной работе Никульшина П.В.

Подход автора заключается в использовании превращений радикального характера, формально включающих участие атомарных хлора и брома в процессах замены легко вводимой в полифторарены функциональной группы. В качестве такой функции автором выбрана тиольная группа, которая легко вводится в полифторарены с помощью реакции нуклеофильного замещения с использованием гидросульфида калия.

Автором сформулирована **цель** настоящей диссертации – разработка метода термической замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора или брома.

Объем и структура диссертации. Общий объем диссертации составляет 150 страниц. Она имеет традиционную структуру и содержит все необходимые разделы. Во введении хорошо подчеркнута актуальность исследования и четко сформулированы цель и задачи работы. В литературном обзоре представлены данные об известных методах по введению атомов хлора и брома в полифторароматическое кольцо. Во второй главе рассмотрены подходы автора, применённые для синтеза труднодоступных полифтораренов, в третьей главе рассмотрены реакции 1,2,3-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами. Четвертая глава отражает экспериментальные подробности. Завершают работу выводы, список цитируемой литературы (143 наименования) и указатель таблиц.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых изданиях и тезисы 12 докладов на конференциях различного уровня.

В детально структурированном и хорошо изложенном литературном обзоре Никульшина П.В. достаточно полно и подробно представлены опубликованные данные о методах синтеза хлор- и бромпроизводных полифтораренов. Анализ существующих данных позволяет сделать вывод о том, что существующие методы получения в основном ограничены синтезом соединений, содержащих по одному

или два атома хлора или брома. В этой связи проведение исследований, связанных с разработкой новых методов синтеза хлор- и бромпроизводных полифтораренов, представляется актуальной задачей.

Вторая глава диссертационной работы содержит описание и анализ основных результатов, полученных автором, и состоит из 2 разделов.

В первом разделе описан синтез хлор- и бромполифтораренов путём замены тиольной группы в соответствующих аренах на атом хлора и брома в ампулах с помощью относительно простых источников хлора и брома: PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и PBr_5 . Путём варьирования соотношения реагентов, температуры реакций, времени синтеза удалось проследить закономерности для протекающих процессов. Систематический подход позволил подобрать оптимальные условия трансформаций. Рассмотрены возможные механизмы превращений. Полученные знания могут быть применены в лабораторной практике для получения небольших количеств хлор- и бромполифтораренов.

Описанные реакции в ампулах могут иметь ограниченный технологический интерес вследствие периодичности процесса. В этой связи во втором разделе второй главы автором разработаны методы взаимодействия полифторарентиолов с Cl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и Br_2 в проточной системе в рядах бензола, индана, дифенила и пиридина.

Показано, что процесс замещения тиольной группы на атомы хлора и брома (действием Cl_2 или Br_2) протекает с образованием соответствующих галогенсодержащих полифтораренов. При этом превращения характеризуются высокой селективностью, что позволяет получать изомерные соединения в индивидуальном виде, а выходы достигают 68-95%.

Хочется отметить тот факт, что в своей работе автор делает упор на практическую целесообразность разработанных методов. Так, для получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола была использована техническая смесь изомерных тетрафтордихлорбензолов. Выходы для реакций в ампуле и проточной системе составили 90%.

Логичным завершением работы явилось исследование химических свойств синтезированных веществ. В третьей главе работы впервые изучены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с O-, S-, N- и C-нуклеофилами. Показано, что нуклеофильное замещение протекает преимущественно в положение 5 ароматического кольца. Это практическое наблюдение согласуется с известным активирующим влиянием атомов хлора по отношению к фтору в ароматическом кольце полифторхлорбензолов.

Важной спецификой исследования является то, что помимо **фундаментального** характера, оно отражает и **практическую значимость работы**. Разработаны эффективные способы синтеза:

- разнообразных хлор- и бромполифтораренов (ряда бензола, индана, дифенила, пиридина) в проточной системе при 400-500°C, действием Cl_2 и Br_2 ;
- хлор- и бромполифтораренов при более низкой температуре (200°C) в ампуле, действием источников хлора и брома (PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и PBr_5);
- труднодоступных 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола, 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида и 1,2,4-трифтортрихлорбензола.

Практическая значимость проведённой работы обусловлена использованием проточной системы в реакциях замесны тиольной группы на атомы хлора и брома. Непрерывный метод удобен для производства.

Четвёртая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой Павел Викторович подробно описал процедуры, использованные для получения всех описанных в главах 2 и 3 соединений.

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

Диссертация написана весьма тщательно, хорошим литературным и химическим языком, с незначительными ошибками и опечатками.

При отсутствии принципиальных возражений к диссертационной работе Никульшина П.В. имеются замечания:

На странице 48 тиольная группа названа «тионильной».

На странице 58 арен **64** обозначен номером «2», на странице 54 в схеме 87 арен **142** обозначен номером «141».

На странице 59 в тексте упоминается «схема 96», тогда как описывается схема 97. На странице 54 в тексте идёт обсуждение σ -комплекса Г, который отсутствует на схеме (схема 87, уравнение 5).

Есть несоответствие заголовков в оглавлении и тексте диссертации (4.3.2 и 4.5). В оглавлении и тексте диссертации пункт 4.8 должен иметь номер 4.7. В оглавлении Глава 2 начинается со страницы 46, тогда как в тексте со страницы 47.

Нет единообразия в написании реагентов. Например, на странице 150 «Br₂» и «бром».

При описании ИК-спектров соединений в Экспериментальной части приводится сплошной набор волновых чисел всех полос поглощения, достаточно было бы указания нескольких характеристичных полос с их соотнесением.

Для описанного соединения **180** приводятся измеренная температура плавления, спектр ЯМР и масс-спектр высокого разрешения, что избыточно. Достаточно было сопоставить измеренную температуру плавления с литературной. Кроме того, для описанного соединения **178** автор не приводит ни измеренную, ни литературную температуры плавления.

На стр. 8 автореферата схема 9 копирует схему 8 с предыдущей страницы.

Указанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают общей высокой научной оценки диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах – ИОХ им Н.Д. Зелинского РАН, ИОС УрО РАН, МГУ (г. Москва), ИРИХ СО РАН и других организациях и учреждениях.

В заключение можно сказать, что работа Никульшина Павла Викторовича – это высококвалифицированное исследование, которое вносит весомый вклад в химию полифторароматических соединений.

Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

В целом по своей актуальности, объему, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа является научно-квалификационной и, безусловно, соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" Постановления Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а соискатель Никульшин Павел Викторович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Официальный оппонент:

Научный сотрудник группы Спин-меченых
и ацетиленовых соединений
кандидат химических наук



Степанов Александр Александрович

ФГБУН Институт химической кинетики и
горения им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук.

Адрес: Новосибирск 630090,

ул. Институтская, 3, ИХКГ СО РАН.

Тел 8(383) 333 24 52,

stepanov@kinetics.nsc.ru

Подпись Степанова А.А. удостоверяю

Ученый Секретарь ИХКГ СО РАН,

д.ф.-м.н. Какуткина Н.А.

12.09.2016 г.

