

**Отзыв руководителя**  
**о соискателе ученой степени кандидата химических наук**  
**Никульшине Павле Викторовиче**

Диссертационная работа «Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками» выполнена П.В. Никульшиным в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН.

Работа П.В. Никульшина является цельным исследованием в области химии полифторароматических соединений. Она включает осуществление реакций известных и новых полифторарентиолов с хлором и бромом, а также их источниками:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$ . 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 новый 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  $\text{Cl}_2$  в проточной системе при ~400°C или периодически с использованием  $\text{PCl}_5$  (~200°C). 1,2,4- Трифтор-трихлорбензол получен с хорошим выходом и обладает высокой чистотой. Предложен новый способ получения труднодоступного 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола хлорированием смеси дихлорангидрида тетрафторфталево́й 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.

П.В. Никульшиным проведён важный для исследования анализ литературных

данных. При выполнении работы им применялись различные синтетические методы. Он освоил и использовал широкий арсенал физико-химических методов исследования (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, газо-жидкостной хроматография, хромато-масс-спектрометрия, масс-спектропия высокого разрешения). Он целеустремлён и тщателен в выполнении экспериментов, творчески подходит к анализу и интерпретации их результатов. П.В. Никульшин является квалифицированным специалистом в области синтетической органической химии. Его творческое и критическое отношение к работе и высокий уровень экспериментального мастерства являются основой для будущего профессионального роста.

Считаю, что работа П.В. Никульшина заслуживает представления в диссертационный совет на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Научный руководитель:

главный научный сотрудник

НИОХ СО РАН, д.х.н., профессор

15 июня 2016 г



Платонов В.Е.

Подпись В.Е. Платонова заверяю.

Ученый секретарь НИОХ СО РАН  
к.х.н.



Бредихин Р.А.