

## ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Боярского Вадима Павловича на диссертацию Родыгина Константина Сергеевича на тему «Построение углерод-нейтрального цикла и разработка атом-экономичных реакций для органического синтеза на основе карбида кальция», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Родыгина Константина Сергеевича представляет собой экспериментальное исследование, лежащее в рамках важного направления современной органической химии – разработки атом-экономных методов получения органических соединений. Интерес Константина Сергеевича сосредоточен на вовлечении карбида кальция как доступного и безопасного заменителя газообразного ацетилен в реакции синтеза разнообразных виниловых эфиров, тиоэфиров, аминов и других подобных производных, в том числе – меченых дейтерием и  $^{13}\text{C}$ . Такие производные, с одной стороны, обычно синтезируются с использованием менее атом-экономных и недостаточно универсальных методик, а с другой, являются весьма востребованными в современной лабораторной и промышленной органической химии. Это обуславливает **актуальность** данной работы.

**Научная новизна** диссертации заключается в ряде важных результатов, полученных автором в рамках исследования особенностей использования карбида кальция в органическом синтезе:

- Разработаны атом-экономные методы использования карбида кальция для синтеза органических соединений различных классов;
- Продемонстрирована возможность и найдены оптимальные условия проведения синтеза промышленно значимых мономеров на основе реакций с карбидом кальция;
- Обнаружена возможность образования эффективных катализаторов органических реакций из карбида кальция и исследована активность полученных катализаторов;
- Показано принципиальное отличие механизма взаимодействия тиолов с ацетиленом и с карбидом кальция в отсутствие воды.

Эти результаты имеют **практическую значимость**, так как автором на основе изученных реакций карбида кальция с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилами разработано сразу несколько новых удобных синтетических методик. Особенно следует отметить удобный метод получения целого ряда меченых органических соединений, содержащих дейтерием и  $^{13}\text{C}$ .

При выполнении своей диссертационной работы Константин Сергеевич продемонстрировал уверенное владение методами планирования и проведения химического эксперимента, а также установления структуры продуктов синтеза и анализа полученных результатов. Им проделан большой объем экспериментальной работы. Использование современных физико-химических методов анализа обеспечивает **достоверность полученных результатов**. Анализируя и сопоставляя данные представленного в диссертационной работе комплекса исследований, можно сделать заключение об их взаимной согласованности.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. К сожалению, формат защиты работы в виде доклада привел к тому, что экспериментальные детали предложенных методов приводятся недостаточно

подробно. Общий вопрос ко всем разделам диссертации заключается в следующем – каковы используемые соотношения карбид кальция/вода, органический субстрат/карбид кальция, вода/ДМСО, вода/основание и KF/КОН?

2. Реакция с тиолами проводилась в ДМФА, тогда как все последующие синтезы были проведены в ДМСО. С чем связаны первоначальный выбор растворителя и его последующая смена? Могут ли использоваться другие апротонные растворители (например, диоксан или диэфиры моно- или диэтиленгликолей)? Можно ли проводить реакцию с использованием доступных и дешевых протонных растворителей, например, метанола?
3. При описании реакции карбида кальция с дисульфидами (раздел 2.1.2) диссертант упоминает о возможности регулировать образование одного из двух возможных продуктов, варьируя соотношение дисульфид/карбид. Но о том, как именно это соотношение влияет на хемоселективность реакции, никаких данных не приведено. Стоило более подробно осветить этот вопрос, а также привести схему образования каждого из двух возможных продуктов.
4. При рассмотрении механизма винилирования спиртов в присутствии фторида калия диссертант сообщает, что образование комплекса спирта с фторид-анионом снижает активационный барьер, а с ацетиленом – повышает его. Это вполне соответствует общепринятым представлениям о влиянии основания на нуклеофильное присоединение спирта к тройной связи. Не очень понятно в этой связи, почему автор полагает, что реакция протекает через образование переходного состояния, изображенного на схеме 6, в котором атом фтора связан и с гидроксильной группой, и с ацетиленовым протоном. Казалось бы, логичнее предположить другую геометрию переходного состояния, в котором протон гидроксильной группы, связанный с фторид-анионом, направлен в противоположную сторону, подальше от ацетилена. Какие существуют доказательства именно такого строения переходного состояния?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Родыгина К. С. является законченным научным исследованием и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема современной органической химии, а именно, созданы фундаментальные основы использования карбида кальция в атом-экономном органическом синтезе.

Материалы диссертации изложены в 34 статьях в международных научных журналах (все – в журналах, входящих в библиографические базы данных WOS и Scopus, преимущественно – в журналах Q1 и Q2). По этим материалам были сделаны устные и пленарные доклады на 11 международных и всероссийских конференциях. Печатные работы полностью отражают содержание диссертации. В диссертации ясно отражен значительный личный вклад автора. На всех соавторов в диссертации даны ссылки. Результаты и выводы данной работы, изложенные в заключении, логичны и обоснованы.

Диссертация Родыгина Константина Сергеевича на тему: «Построение углерод-нейтрального цикла и разработка атом-экономичных реакций для органического синтеза на основе карбида кальция» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Родыгин Константин Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по

научной специальности 1.4.3. Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета

Д. х. н, профессор,  
профессор кафедры физической органической химии  
Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26. Институт  
химии СПбГУ.



Боярский В. П.

v.boiarskii@spbu.ru Тел. +7(921)9154284

Дата 02.10.2023