

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Иванова Андрея Викторовича 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.

Пожалуй, самым актуальным вызовом современной научно-технологической повестки мира следует считать принципы устойчивого развития, переросшие в ESG-повестку ведущих компаний мира и в целый набор ESG-законодательных инициатив. Несомненно, химическая отрасль – одна из базовых отраслей мировой промышленности – не могла остаться без своего сегмента ESG-повестки. И это касается не только принципов создания технологии (замена реакций замещения на реакции присоединения, замена органических растворителей на воду, минимизация количества отходов, использование отходов во вторичных процессах, рецикл, энергоэффективность и т.п.), разумного отношения к ископаемым ресурсам (с предпочтительным использованием возобновляемых), но и создания безопасных и щадящих условий труда для работников предприятия. Исходя из выше сказанного я рискну утверждать, что диссертационная работа Родыгина Константина Сергеевича полностью соответствует принципами ESG-повестки и крайне востребована в наше время.

Ацетилен является одним из базовых реагентов в современной зеленой химии. Благодаря высокой реакционной способности и универсальности, на его основе было создано большое количество веществ и материалов для медицины, сельского хозяйства и наукоемких производств. Несомненно, работать с ацетиленом удобно, особенно в лабораторных условиях, однако, использование его на производствах связано с рядом существенных ограничений. Поскольку ацетилен является летучим газообразным веществом с высокой проникающей способностью, а ацетилено-воздушные и ацетилено-кислородные смеси в любом соотношении взрываются при наличии искры, открытого огня, нагретой поверхности или какого-либо другого источника воспламенения, то обращение с ними как при эксплуатации, так и при хранении требует особой осторожности. Многие процессы, в которых участвует ацетилен, требуют использование повышенного давления, это довольно серьезный недостаток, поскольку во многих странах есть законодательное ограничение по этому показателю.

В данном исследовании автором было предложено направление, в котором карбид кальция может напрямую вводиться в реакцию, т.е. заменять ацетилен, в том числе и генерируемый из карбида кальция. С точки зрения проведения процесса это очень удобный подход. И хотя до настоящего исследования существовали разрозненные описания попыток такой замены в конкретных процессах, можно с уверенностью констатировать, что именно Родыгин К.С. систематически развил методологию использования карбида кальция как синтетического эквивалента ацетилена. Это подтверждается проведенными исследованиями. Подход введения карбида кальция напрямую в реакцию был распространен на внушительный ряд химических процессов с получением востребованных в современной химии продуктов, таких как O, S, N-винильных производных, мономеров, гетероциклов, уксусного альдегида. Важно отметить, что абсолютно все ряды спиртов, винилирующихся ацетиленом, например, в супероснованиях (работы академика Трофимова Б.А.) прекрасно винилируются в представленном исследовании карбидом. Отдельной очень интересной находкой автора считаю использование добавок фторида калия для создания, фактически, более выгодных переходных состояний и облегчения протекания процесса. В диссертации показано, что карбид кальция может быть прекурсором сложных металлсодержащих катализаторов с помощью которых были проведены селективные реакции гидрирования алкинов. Стоит отдельно отметить реакции с получением ^{13}C и D меченых соединений посредством карбида кальция, которые ранее не обсуждались в мировой литературе и не представляются возможным быть полученными с использованием чистого ацетилена.

С технологической точки зрения использование карбида кальция связано с энергозатратностью процесса, так как карбид кальция получают прокаливанием смеси оксида кальция с коксом в электрических печах при температуре 2000-2200 °С, а, соответственно, с высокой стоимостью производства. Автором проделана большая работа в попытке удешевления получения карбида кальция, используя вместо ископаемого кокса углерод, образующийся в ходе пиролиза различных отходов: твердых бытовых отходов, отработанных катионообменных смол, а также углерод, формирующийся в результате разложения остатков после переработки биомассы. Исследование показало хорошие результаты: синтезированный карбид кальция был сопоставим с коммерчески доступным продуктом. В этом ключе решается сразу несколько проблем: удешевление производства карбида кальция и утилизация отходов. Конечно же, развитие этого

направление требует больше времени, но оно, несомненно, является перспективным.

Совершенно очевидно, что замена ацетилена карбидом может резко повысить технологичность процесса. И конечно сразу же возникает вопрос о том, что при работе с карбидом образуется отход, требующий технологических решений по его использованию. И автор довольно подробно и четко поясняет, как решать вопрос с «карбидным илом» - то есть с основным отходом реакции. Да, действительно, можно создавать строительные материалы, можно предусмотреть рецикл в карбид. Но в докладе совершенно за кадром остается вопрос обработки реакционной смеси. В диссертации отход называется «карбидным илом», хотя в момент реакции это, скорее, продукт, называемый «пушонка» - рыхлая структура гидроксида кальция (гашеная известь), которая всегда мешает технологизации процесса ввиду «забивания» технологичных узлов. Пушонка имеет развитую поверхность и поэтому не всегда понятно, как отделить продукт от нее. Что для этого требуется? Промывка после фильтрации избытком растворителя? Отгонка вещества перегревом? Как совершенно справедливо отмечает автор, «большое количество реакций остаются недоступными современным синтетическим коллективам, и, несмотря на кажущуюся идентичность с ацетиленовой химией, требуют иных условий проведения, а, следовательно, и работ по оптимизации, выяснению границ применимости процесса и ряда других особенностей». Поэтому хотелось бы получить больше экспериментальных подробностей.

Но в целом отходы – это всегда острая проблема любого производства и необходимость их эффективной утилизации побуждает ученых искать новые способы борьбы с этой проблемой. Один из способов утилизации был показан в данном исследовании: использования карбидного шлама для получения ценных продуктов, например, композитных материалов, чистого водорода, к тому же помимо водорода, в процессе образуется оксид кальция, который далее может служить для синтеза карбида кальция, это делает процесс циклическим. С технологической точки зрения, это интересный и, по всему видимому, эффективный подход, который заинтересует многие производства.

Интересными с практической точки зрения следует признать и исследования автора по синтезу уксусного альдегида через гидролиз винилового эфира изопропанола с рециклом спирта. Реализуемость подхода не вызывает сомнений, поскольку ранее в Советском Союзе схожий процесс

(но, конечно, с использованием ацетилена в качестве винилирующего агента) был реализован в пилотной установке производительностью 2000 т/г, показав самую лучшую на тот момент себестоимость уксусного альдегида. В качестве спирта тогда был применен высококипящий этиленгликоль, что позволило решить большинство проблем, с которыми столкнулся автор защищаемого исследования.

Таким образом, поставленная цель работы «разработка углерод-нейтрального подхода для получения широкого спектра химических соединений с использованием карбида кальция» успешно достигнута, а задачи полностью выполнены. Учитывая высокий уровень обсуждения результатов, их последовательность и логичность, несмотря на краткость изложения материала, т.к. это научный доклад, следует сделать вывод, что нет никаких сомнений в достоверности полученных результатов и обоснованности научных положений. Это подтверждается статьями и обзорами в ведущих отечественных и зарубежных журналах в количестве 34 работ, а также материал представлен на международных и всероссийских конференциях в виде устных и пленарных докладов. Стоит отметить, что большая часть исследования была поддержана российскими фондами.

Отдельно мне хотелось бы отметить систематичность Константина Сергеевича в изложении результатов исследования. Работа очень «стройная» и лаконичная, но при этом содержащая ответы на все поставленные вопросы. Автор как будто предугадывает какой вопрос возникает в голове читателя при прочтении абзаца и сразу же отвечает в следующем абзаце, выбрав интересный стиль, оставляющий полное впечатление приятного диалога с коллегой. Впрочем, удивляться тут нечему, ведь мой «собеседник» – профессор ВУЗа, заслуженно ставшего главным научным символом культурной столицы России.

Принципиальных замечаний к диссертации не имеется, однако есть ряд незначительных вопросов и уточнений:

Автор в заголовке на первое место ставит именно «построение углерод-нейтрального цикла». Однако, в данном случае углеродная нейтральность, скорее, общий признак всех процессов с ацетиленом, вне зависимости от способа его генерации. Если сравнить, например, метод получения карбида, метод генерации ацетилена из метана электрокрекингом и метод пиролиза метана, то формально они все углерод-нейтральны: электрокрекинг – ацетилен и водород, пиролиз – ацетилен и синтез-газ, который идет в дальнейший передел. Таким образом, по мнению оппонента, абсолютно

любой ацетилен, вне зависимости от источника, создает углерод-нейтральный цикл (при игнорировании способа генерации тепла/энергии для процесса). Константин Сергеевич имеет возможность оспорить эту позицию.

В разделе 2 («Основное содержание доклада») на рисунке 1 (стр. 15) анонсировано получение фосфинов соединенных алкеновым спейсером (двойной связью углерод-углерод), что является, очевидно, опечаткой.

На странице 7 автор утверждает: «как выяснилось, далеко не все реакции, характерные для ацетилена, могут быть в принципе переформатированы на использование карбида кальция». Однако я так и не увидел в работе ни одного неудачного эксперимента. Мне кажется, Константин Сергеевич недооценил возможности созданной им методологии (ну или рецензент не очень внимателен, что даже более вероятно)

Все замечания исключительно дискуссионны и никак не влияют на крайне приятное впечатление от доклада. Таким образом, я уверенно могу констатировать что:

Диссертация Родыгина Константина Сергеевича на тему: «Построение углерод-нейтрального цикла и разработка атом-экономичных реакций для органического синтеза на основе карбида кальция» полностью 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 несомненно 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.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, директор

Иркутского института химии

им. А.Е. Фаворского (ИрИХ СО РАН)

20.11.2023

Подпись д.х.н. Иванова А.В. заверяю:

Ученый секретарь ИрИХ СО РАН



А.В. Иванов

Т.Н. Комарова