

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Кучина Александра Васильевича 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.

Актуальность представленной работы автор связывает с экологическими проблемами, возникающими в ходе химической переработки углеводородного сырья. В качестве сырьевой базы предлагается рассмотреть альтернативные источники углерода – каменный уголь, углеродсодержащие отходы различных производств. Такой подход не кажется рациональным, так как отмеченные экологические проблемы - нарушение углерод-нейтрального цикла химического производства - при этом не решаются. Как отмечает диссертант, карбидные производства в настоящее время «перестали существовать по различным причинам, но на сегодняшний день идет работа по их восстановлению». Во введении хотелось бы видеть те проблемы, которые существовали в рамках карбидных производств и требуют решения в настоящее время. Считаю, что именно в этой плоскости лежит актуальность исследования Родыгина Константина Сергеевича. Автор слишком увлечен такими красивыми понятиями, как «углерод-нейтральный цикл», «атом-экономичные реакции». При этом безусловно важной практической задачей, которую ставил перед собой диссертант, является «разработка атом-экономичных реакций для органического синтеза на основе карбида кальция».

Перечень публикаций (это 34 работы за период с 2015 по 2023 годы) и знакомство с их содержанием позволяет высоко оценить научный вклад и квалификацию Родыгина К.С. Диссертант очень тщательно изучил мировые достижения в исследуемых областях, о чем свидетельствуют 8 подготовленных и опубликованных обзоров. Диссертация представлена в виде доклада, в котором сделана презентация результатов со ссылками на оригинальные работы. К сожалению, в докладе материал представлен не в самом выгодном варианте. Без знакомства с оригинальными статьями сложно составить общее впечатление. Например, синтетическая схема 1: не расшифрованы заместители R (21 пример), не обсуждается зависимость выхода от строения, условий, преимущества предлагаемой схемы по сравнению с известными примерами. Все предлагаемые схемы превращений следовало бы обсуждать с точки зрения выбранной стратегии «атом-экономичных» реакций. А это значит указывать и обсуждать все продукты реакции, а не только целевой органический. Так как многие рассматриваемые превращения ранее уже исследовались, то очень важно отмечать преимущества предлагаемых методов. Например, схема 5 – получение простых виниловых эфиров. Данный метод получения виниловых эфиров с использованием карбида кальция в качестве источника ацетилена обсуждается, в частности, в работе японских ученых [R. Mataka, A. Yusuke and H. Matsubara. Synthesis of vinyl ethers of alcohols using calcium carbide under superbasic catalytic conditions (KOH/DMSO). *Green Chem.*, 2016, DOI: 10.1039/C5GC02977E]. Родыгин К.С. предлагает использовать добавки фторида калия для «повышения эффективности винилирования». Следовало в докладе это особо пояснить. Это самое важное тут, несмотря на то, что

введение дополнительного реагента (KF) не есть хорошо с точки зрения «атом-экономичности».

Карбид кальция является уникальным источником ацетилена, генерируемым *in situ*. Обсуждая новизну своего исследования, диссертант пишет: «замена ацетилена на карбид кальция на практике выливается в комплексную работу, потому что, как выяснилось, далеко не все реакции, характерные для ацетилена, могут быть в принципе переформатированы на использование карбида кальция». Это действительно очень важный раздел представленного исследования Родыгина К.С. К сожалению, определить, какие именно превращения относятся к этому перечню, практически невозможно, даже опираясь на оригинальные статьи. Тем не менее можно согласиться с тем, что «настоящую работу можно рассматривать как первый шаг на пути к прямому использованию карбида кальция вместо ацетилена в промышленных процессах».

Безусловной заслугой диссертанта является предлагаемая стратегия комплексного подхода использования карбида кальция с учетом перспектив промышленного химического производства. Широта охвата проблем, за решение которых берется диссертант, даже пугает. Это и получение карбида кальция из различных улеродистых источников, в том числе бытовых и промышленных отходов, и полезная утилизация образующегося карбидного шлама (гидроксида кальция), и, конечно, основной синтетический раздел – реакции винилирования, полимеризации, введения изотопных меток, получение триазолов, уксусного альдегида, металл-углеродных гетерогенных катализаторов.

Хочется отметить наиболее значимые результаты, полученные Родыгиным К.С., которые вполне претендуют на статус универсального синтетического метода. Карбид кальция безусловно является удобным источником ацетилена для лабораторных исследований. Диссертантом показано [26], что реакция винилирования различных субстратов может использоваться в качестве универсальной защиты ОН-групп, особенно фенолов. Интересным является предложение циклического способа получения уксусного альдегида, используя указанную последовательность - винилирование какой-либо ОН-матрицы (изо-бутанол в диссертации [9]) с последующим гидролизом. Эта схема вполне может стать основой промышленного получения уксусного альдегида и далее кислоты. Еще одна находка диссертанта – электрохимическая генерация каталитической меди [27]. Данный прием, отработанный диссертантом на примере реакции медь-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алкинов к азидам, может стать эффективным синтетическим методом.

Интересными выглядят исследования по синтезу винильных производных природных субстратов – терпеновых спиртов [17] и углеводов [18]. В этих разделах следовало подчеркнуть практическую значимость. Возникает много вопросов, основной из них – для чего, для каких целей могут быть использованы эти производные, их полимерные или олигомерные формы, реакция деполимеризации (автор неудачно использует термин «разбираемые полимеры»).

Достаточно узкоспецифичными выглядят методы введения изотопных меток в различные структуры [21-25]. Использование для этого меченого карбидного ацетилена – весьма дорогостоящая и длительная процедура. Возможно под конкретную задачу (особенно отслеживание изотопов в биохимических процессах) это вполне обосновано.

Самостоятельным является цикл работ по исследованию возможности использования карбидного углерода в качестве носителя для синтеза металл-углеродных

гетерогенных катализаторов [28-30]. В докладе этот раздел представлен углубленно, чего нельзя сказать о соответствующем выводе.

Заключительные разделы доклада посвящены проблемам получения карбида кальция из углеродистых отходов и утилизации карбидного шлама. Считаю, что эти намеченные направления требуют серьезной доработки и выводы делать пока рановато.

В целом диссертационная работа Родыгина К.С. представляет собой научное исследование, в котором автором намечены пути решения фундаментальных проблем современного органического синтеза - получения практически важных соединений на основе карбида кальция. Хочется рекомендовать диссертанту определить вектор своих дальнейших исследований. Каждый раздел требует еще углубленной проработки, особенно с учетом перспектив промышленных производств. Есть надежда, что полученные результаты и выводы найдут свое развитие и в конечном итоге практическое применение.

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.

Член диссертационного совета

Академик Российской академии наук,  
профессор, доктор химических наук по  
специальности 02.00.03 – органическая  
химия, главный научный сотрудник  
Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

  
Кучин Александр Васильевич

22.11.2023

Подпись Кучина А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН



  
к.х.н. Ключкова И. В.