

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Новикова Михаила Сергеевича 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 Константина Сергеевича Родыгина представляет собой многоплановое исследование, в фокусе которого лежит разработка технологически перспективных синтетических методов получения востребованных химических продуктов на основе карбида кальция как доступного промышленного сырья. Использование карбида кальция в тяжелом органическом синтезе может стать удачной альтернативой использованию углеводородного сырья для получения ряда важных продуктов крупнотоннажного органического синтеза, в частности разнообразных полимерных материалов. Проблема поиска альтернативных углеводородам источников сырья остро стоит уже давно и постоянно требуют все новых и новых решений. Поэтому разработка как лабораторных, так и промышленных методов получения продуктов органического строения на основе карбида кальция в обход углеводородам, актуальна сама по себе. Но главная актуальность данной работы заключается в той цели, которая сформулирована в диссертации, а именно в разработке общего подхода синтеза востребованных химических продуктов на основе карбидного метода в рамках углерод-замкнутого цикла. Эта замкнутость или нейтральность по углероду производственного цикла при получении довольно сложных соединений, в частности природного ряда, действительно, звучит довольно фантастично, и, тем не менее, диссертант в своей работе убедительно показал, что во многих случаях это вполне возможно.

Часть проведенных в работе исследований была направлена на то, чтобы продемонстрировать огромный синтетический потенциал карбида кальция как эффективного заменителя газообразного ацетилена. Разработанные методы получения виниловых эфиров и виниловых тиоэфиров без использования газообразного ацетилена, действительно отличаются высокой эффективностью и привлекательностью для лабораторного синтеза в силу простоты исполнения. Предложенные методики винилирования гидроксильной группы с использованием системы KOH/KF/DMSO оказались весьма эффективными для винилирования таких не только обычных спиртов и фенолов, но и природных объектов, таких, как терпены и защищенные монозы. Было показано, что карбид кальция можно использовать и для винилирования стероидов, причем с возможностью селективного винилирования только одной из двух гидроксильных групп.

Часть работы посвящена *N*-винилированию азотистых субстратов ряда пиррола, пиразола, индола и дифениламина. Поскольку продукты этой реакции представляют собой довольно нестабильные соединения, синтезы их обычно представляют собой не совсем тривиальную задачу. И тем приятней констатировать, что предложенная диссертантом методика винилирования NH-субстратов этих классов дает в большинстве

случае прекрасные результаты, и она может активно внедряться в повседневную практику лабораторного органического синтеза.

В рамках этой работы диссертант постарался охватить как можно более широкий круг гетероатомных нуклеофилов, способных эффективно и селективно реагировать с карбидом кальция в основной среде. В этот ряд вошли и Р-нуклеофилы в лице фосфиноксидов. Их реакция с карбидом кальция под действием фторида калия оказалась прекрасным способом получения 1,2-бис(диалкил/диарилфосфорил)этанов, предшественников бидентатных фосфиновых лигандов, которые из них легко получают восстановлением трихлорсиланом. Все эти превращения были успешно реализованы, и их значимость для органического синтеза не вызывает никакого сомнения. Заслуживает внимания также и успешное использование карбида кальция в недавно разработанной новой электрохимической модификации CuAAC реакции как метода синтеза 4,5-незамещенных 1,2,3-1*H*-триазолов.

Очень впечатляют результаты той части работы, которая посвящена сборке и разборке полимеров на основе терпеновых спиртов. Действительно возможность реализации замкнутого цикла, включающего винилирование действием карбида кальция природного спирта, извлекаемого из вторичной биомассы, создание продукта на основе полимеризации полученного винилового эфира, а затем эффективная его разборка простым нагреванием без доступа кислорода до исходного спирта, выглядит многообещающе в плане создания реальных продуктов на основе разбираемых полимеров такого типа.

Одним из очевидных преимуществ карбида кальция перед ацетиленом является синтетическая доступность дважды  $^{13}\text{C}$ -меченого карбида кальция и удобство работы с ним. В этом смысле раздел диссертационной работы, посвященный проблемам синтеза  $^{13}\text{C}$ -меченых 1,2-бис(диалкил/диарилфосфорил)этанов, виниловых эфиров и полимеров на их основе представляется концептуально важным. Этот способ введения метки  $^{13}\text{C}$ , а тем более, сразу двух таких меток в органическую молекулу представляется куда более эффективным, нежели использование меченого карбоната кальция через реакции карбоксилирования. Автору диссертации удалось решить еще более сложную задачу, а именно применить карбидный метод для введения дейтериевых меток в органическую молекулу, что было продемонстрировано на примере синтеза дейтерированных 1,2-бис(диалкил/диарилфосфорил)этанов и 1,2-бис(диалкил/диарилфосфино)этанов, а также [ $^{13}\text{C}+\text{D}$ ] дважды меченых виниловых эфиров и тиоэфиров.

Разнообразие описанных в работе полезных приложений карбида кальция дополняется также его применением в качестве реагента для постановки защитной группы на гидроксил, а также в качестве субстрата для получения уксусного альдегида в замкнутом цикле.

Другая, не менее важная и оригинальная часть диссертации посвящена аспектам, не относящимся напрямую к органическому синтезу. К ней, в частности относится раздел по синтезу наночастиц металлов с использованием карбида кальция. Разложение карбида кальция в присутствии солей металлов автор использовал для получения наночастиц металлов и их биметаллических сплавов на карбидном углероде. Проведенные комплексные исследования строения полученных материалов, а также каталитической активности инкапсулированных в углерод этим методом наночастиц палладия в реакциях

кросс-сочетания и гидрирования, убеждают в перспективности этого подхода в создании эффективных и стабильных катализаторов органических реакций на основе NPs металлов.

Практическая значимость работы заключается в том, что наряду с надежными и эффективными методиками винилирования карбидом кальция гидроксильных и аминных групп субстратов разных типов были получены важные результаты, обосновывающие перспективность карбидной химии не только на лабораторном, но и на промышленном уровне. К ним относятся поиск путей получения карбида кальция из возобновляемых источников, к которым относятся бытовые отходы и углеродистые отходы различных производств, а также способов безотходного использования карбида кальция в органическом синтезе. К этим важным ответвлениям работы относятся проведенные исследования по синтезу карбида кальция из углеродистых отходов, получение композитных материалов из карбидного шлама и утилизация карбидного шлама с получением водорода.

Новизна этого исследования заключается в создании нового общего подхода к важным органическим соединениям на основе карбида кальция как реагента, получаемого из доступного сырья неуглеводородной природы, а также в формулировке новых и обоснованных концепций по созданию углерод-нейтрального производственного цикла на этого доступного и простого бинарного соединения.

Принципиальных замечаний по представленному докладу и опубликованным статьям нет, однако, возникло несколько вопросов частного характера.

1. Реакция карбида кальция с тиофенолом, проведенная в безводных условиях в присутствии молекулярных сит, приводит к образованию 1,2-ди(фенилсульфанил)этена. В представленной схеме 2 доклада утверждается, что он образуется через гидротииолирование промежуточного фенилэтинилсульфида. Однако, для его образования из карбида и тиола необходимо участие окислителя. Какое соединение выполняет его функцию?

2. Какой смысл автор вкладывает в термин “супероснование” применительно к системе KF-DMSO на странице 19 доклада?

3. В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование механизма винилирования спиртов и фенолов карбидом кальция в системе KF-DMSO-H<sub>2</sub>O (*Green Chem.*, 2017, 19, 3032) и предложен механизм промотирования этого процесса галогенид-анионами, включающий активацию им O-H связи субстрата. Как этот механизм согласуется с отсутствием активности в реакции винилирования 3,5-ксиленола у более сильного основания, гидроксида калия, а также с неудачей при переходе на диметилформамид в качестве растворителя при использовании KF?

4. В работе показано, что при винилировании терпеновых спиртов карбидом кальция хорошо работает гидроксид калия, но выход виниловых эфиров заметно возрастает при добавке KF. Связан ли этот эффект с ростом растворимости присутствующих в смеси фторидов или же причина в росте основности среды?

5. При синтезе наночастиц металлов и сплавов металлов на высокочистом углероде образуется хлорид кальция. Какова его судьба и как он отделяется от продукта?

В целом сформулированная в диссертационной работе цель успешно достигнута, и автору действительно удалось представить очень убедительные аргументы в пользу активизации внедрения карбида кальция в лабораторный и промышленный органический синтез. Все разделы работы, посвященные и синтезу самого карбида кальция, и его

синтетическому использованию при получении органических продуктов, и металлических катализаторов, и утилизации побочных продуктов – все они очень логично связаны между собой и представляют собой большое, целостное и законченное исследование, открывающее новое направление в органической химии. Все результаты достоверны и в полном объеме отражены в 34 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

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

д.х.н., доцент, профессор кафедры  
органической химии  
Института химии СПбГУ



Новиков Михаил Сергеевич

Дата 20.11.2023