

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Салоутина Виктора Ивановича 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.

Проблемы оздоровления экологического климата и исчерпаемости природных ресурсов требуют от человечества самых решительных действий, и, безусловно, научные дисциплины находятся на передовом рубеже в разрешении этих проблем. Не исключением является органическая химия, способная создавать экологически чистые технологии получения востребованных веществ и материалов. В этой связи диссертационная работа Родыгина К.С. представляет собой перспективное исследование, направленное на создание альтернативных методов получения ценных соединений различных классов (виниловых (тио)эфиров, полимеров на их основе, изотопно-меченных реагентов, композиционных материалов, катализаторов и др.) путем атом-экономичных превращений на основе карбидного ацетилена.

Основным достоинством диссертационной работы является использование не баллонного ацетилена, а вовлечение в целевой химический процесс ацетилена, полученного из карбида кальция *in situ*. **Целью** диссертационной работы Родыгина К.С. является разработка углерод-нейтрального подхода для получения широкого спектра химических соединений с использованием карбида кальция. **Задачи**, сформулированные в настоящей работе, предполагают развитие новых синтетических подходов к разработке методов получения перспективных соединений на основе принципов «зеленой химии». Среди таких задач отметим разработку нового подхода к генерированию и использованию ацетилена для синтеза органических соединений различных классов, в том числе практически значимых мономеров, крупнотоннажных продуктов, ^{13}C и D меченых соединений, эффективных катализаторов металлов (сплавов металлов) на углеродной подложке. Особого внимания заслуживает стремление автора диссертационной работы вовлечь в процесс синтеза полезных продуктов отходов химической промышленности – карбидного шлама – для получения композиционных полимерных материалов и водорода. Представленные задачи позволяют отнести диссертационную работу Родыгина К.С. к **актуальным и своевременным** направлениям исследований.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту, сформулированы четко и соответствуют содержанию работы.

Диссертационная работа Родыгина К.С. представлена в виде научного доклада на 62 листах на русском языке и на 56 листах на английском языке. Общее количество листов в рукописи составляет 118. Представленный научный доклад состоит из Введения (раздел 1), описания достижений автора работы (раздел 2 «Основное содержание доклада»), Заключение (раздел 3), благодарностей (раздел 4) и перечня собственных публикаций соискателя (всего 34 наименования).

Во **Введении (раздел 1)** представлена актуальность проведенных исследований, сформулированы цель, задачи, основные положения и результаты, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость, а также указаны другие необходимые

характеристики диссертационной работы (методы и методология исследований, их достоверность, гранты, апробация, личный вклад автора).

Раздел 2 состоит из пяти подразделов, в которых Родыгиным К.С. представлены результаты собственных исследований. Все подразделы объединены идеей использования карбида кальция в качестве перспективного реагента в органическом синтезе в качестве источника ацетилена *in situ*, а также поиском альтернативных источников карбида кальция на основе отходов промышленного производства и практических приложений.

Подраздел 2.1 посвящен построению атом-экономичных процессов на основе карбида кальция. Автором подробно описаны особенности генерирования ацетилена из карбида кальция и представлены процедуры по оптимизации способов получения различных классов органических веществ: порядок загрузки реагентов, их мольные соотношения, температура и длительность взаимодействий. На основании разработанных методов синтеза с участием карбида кальция были представлены способы получения следующих классов соединений: (ди)тиоэфиров и тиоэтенон из (ди)тиолов в присутствии воды и тиолов в отсутствие воды соответственно (подраздел **2.1.1**), смесей тиоэфиров и бис(тио)этенон из органических дисульфидов (**2.1.2**), простых виниловых эфиров из спиртов различного строения, в том числе используемых в качестве лекарственных препаратов (**2.1.3**), простых виниловых эфиров на основе природных терпеновых спиртов и их полимеров (**2.1.4**), простых виниловых эфиров на основе углеводов с различным количеством НО-групп и их полимеров (**2.1.5**); ряда *N*-винильных производных на основе вторичных ароматических аминов, производных индола и пиразола (**2.1.6**), бис(фосфиноксидо)этанон из различных фосфиноксидов и продуктов восстановления Р=О-группы (**2.1.7**), изотопно-меченного карбида кальция (изотопы ¹³С или D) для введения изотопных меток в винилсульфиды, виниловые эфиры, бис(фосфиноксидо)этаны, полимеры (**2.1.8**), дважды изотопно-меченного ацетилена (*in situ*) для синтеза *O,N,S*-винильных и азидных производных (**2.1.9**).

Особого внимания в **подразделе 2.1** заслуживает пункт **2.1.10**, поскольку он посвящен разработке циклического метода получения востребованного промышленностью ацетальдегида. Суть предлагаемого Родыгиным К.С. способа заключается в проведении стадии винилирования изобутилового спирта в присутствии карбида кальция, воды, КОН и KF, в последующем гидролизе полученного изобутилвинилового эфира и выделении ацетальдегида. Автором показано, что все компоненты реакционных масс, оставшиеся после удаления целевого альдегида, успешно вовлекаются в новый цикл получения ацетальдегида. Стадии винилирования изобутилового спирта и девинилирования изобутилвинилового эфира протекали в отсутствие растворителей и не формировали побочных продуктов. Масштабирование данного процесса показало, что выход ацетальдегида является количественным (97%), а чистота целевого продукта составляет 99%. По сути, Родыгиным К.С. предложено новое добротное техническое решение синтеза востребованного продукта на основе принципов «зеленой химии».

Не менее важные результаты представлены в пункте **2.1.11**, в котором предложен принципиально новый подход к процессу [3+2]-циклоприсоединения алкинов к азидам, основанный на электропрототируемом растворении медного электрода в среде ионных жидкостей. Ранее медные соли, используемые в качестве катализаторов, вносились непосредственно в реакционную смесь, а в настоящей работе каталитически активные

частицы образовывались под действием электрического тока *in situ*. В результате взаимодействия карбида кальция в многофазной системе успешно были получены триазолы с количественными выходами. Достоинством данного метода [3+2]-циклоприсоединения алкинов к азидам является сравнительно легкая регенерация катализатора и ионной жидкости посредством смены полярности на электродах.

В **подразделе 2.2** Родыгиным К.С. представлены новые достижения по синтезу наноразмерных катализаторов металлов (сплавов металлов), инкапсулированных в углеродную матрицу (подложку) (NPs@C). Для этого было использовано разложение карбида кальция в присутствии солей металлов в атмосфере хлора. При этом выделяющийся высокочистый углерод выступал в роли восстановителя, в результате чего формировались наночастицы металлов, инкапсулированные в углеродную матрицу. Для получения катализаторов NPs@CDC (carbide derived carbon или углерод, полученный из карбида) были протестированы соли металлов Pd, Pt, Au, Ag, Co, Fe, Ni, Cu как в индивидуальном варианте, так и в бинарных смесях. Практически во всех случаях целевые продукты были аттестованы различными методами (СЭМ, ПЭМ, РФА, РФЭС). Для оценки степени вымывания (личинга) катализатора с углеродной матрицы был протестирован катализатор Pd@CDC в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и установлено, что вымывание Pd является ничтожно малым, т.е. примененный катализатор является многократно используемым. Монометаллические катализаторы Pd@CDC, полученные при разных температурах, показали высокую активность в реакции полугидрирования и гидрирования фенилацетилена, а также в гидрировании изомерных октинов, дифенилацетилена, 2-пропин-1-ола, 2-метил-3-бутин-2-ола и 2-бутин-1,4-диола до соответствующих алкенов.

В **подразделе 2.3** Родыгиным К.С. представлены исследования по поиску альтернативных доступных источников карбида кальция, исходя из промышленных отходов, с целью удешевления стоимости карбида. При этом традиционный кокс, применяемый в спекании с известью для синтеза карбида кальция, был заменен на пиролизный углерод, полученный из твердых бытовых отходов, отработанных катионообменных смол, а также на углерод, формирующийся в результате разложения остатков после переработки биомассы. Для сравнения были использованы коммерческие продукты: наноглобулярный углерод, углеродное волокно и углеродные трубки. Установлено, что самые высокие выходы карбида кальция наблюдаются при использовании для его синтеза твердых бытовых отходов и всех коммерческих продуктов, что объясняется бóльшим количеством доступного углерода в источнике углерода.

Широкое использование карбида кальция подразумевает образование большого количества отходов – карбидного шлама. В **подразделе 2.4** автором работы была сделана попытка утилизации карбидного шлама для создания на его основе перспективных композиционных материалов. Использование карбидного шлама в качестве наполнителя для коммерчески доступных полимеров (полимолочная кислота, полиэтилентерефталат, полиамид и др.) позволило получить материалы с удовлетворительными реологическими свойствами, что может быть использовано для создания макрообъектов с улучшенными прочностными свойствами.

В финальной части диссертационной работы (**подраздел 2.5**) Родыгиным К.С. представлен разработанный метод извлечения газообразного водорода из карбидного шлама, а оставшийся твердый остаток, представляющий собой, в основном, оксид

кальция, автор предложил использовать в качестве исходного реагента для синтеза карбида кальция. Для этого карбидный шлак нагревался в смеси с различными металлами (Zn, Ca, Mg, Al, Fe), наиболее активным в данном процессе оказался кальций, в оптимизированных условиях выход водорода составил 99%. Фактически Родыгиным К.С. разработан замкнутый цикл использования карбидного шлама.

В **Заключении (раздел 3)** Родыгиным К.С. представлены выводы по диссертационной работе. Они сформулированы четко, грамотно и полностью соответствуют тем результатам, которые были достигнуты. После выводов следует **раздел 4** (Благодарности) и **раздел 5** с перечнем публикаций соискателя.

Научная новизна представленной работы заключается в следующих достигнутых результатах:

- впервые выполнено комплексное исследование проблемы генерирования ацетилена из карбида кальция, исходя из коммерческих продуктов и отходов промышленных производств;
- впервые ацетилен применен *in situ* во многих химических процессах, в том числе ранее невыполнимых с использованием газообразного ацетилена;
- разработана методология внедрения винильной функции в состав *O,S,N*-содержащих производных, в том числе в селективном варианте при наличии двух и более реакционноспособных центров;
- на основе изотопно-меченного карбида кальция (Ca^{13}C_2) и за счет применения для его гидролиза тяжелой воды (D_2O) разработаны новые оригинальные подходы к получению ^{13}C - и D -меченных соединений, востребованных для визуализации химических и биологических процессов;
- сформулирован подход к синтезу наноразмерных катализаторов на основе металлов (сплавов металлов), инкапсулированных в углеродную матрицу ($\text{NPs}@C$), исходя из карбида кальция. Синтезированные катализаторы проявили селективную активность в реакциях гидрирования и кросс-сочетания;
- развит подход к получению композиционных материалов на основе карбидного шлама как источника углерода и традиционных полимеров, получены перспективные материалы с удовлетворительными прочностными характеристиками;
- впервые показана перспективность использования карбидного шлама в качестве источника водорода при нагревании с кальцием. При этом установлена безотходность процесса, поскольку образовавшийся в конечном итоге (после улавливания водорода) оксид кальция является исходным сырьем для производства карбида кальция;
- большинство представленных в диссертационной работе химических процессов разработаны в соответствии с принципами «зеленой химии», в частности, их можно отнести к атом-экономичным процессам.

По теме диссертации опубликованы 34 статьи (из них – 8 обзоров) в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК. В научном докладе присутствуют сведения об апробации результатов настоящего исследования на конференциях различного уровня.

Анализ опубликованных Родыгиным К.С. работ показывает, что основные теоретические положения и выводы, сформулированные в научном докладе, содержатся в вышедших публикациях, на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми.

Практическая значимость диссертационной работы Родыгина К.С. связана с разработкой перспективных методов получения виниловых мономеров и ацетальдегида, востребованных химической промышленностью; с совершенствованием способов синтеза наноразмерных материалов, нанесенных на углеродную подложку; с развитием направлений использования карбидного шлама для получения ацетилен, водорода и композиционных материалов.

В результате анализа диссертационной работы Родыгина в форме научного доклада появились следующие замечания и вопросы:

1. представление некоторых схем вызывает ряд вопросов. Например, на схеме 1 (стр. 16) имеется указание на синтез 21 соединения класса тиовиниловых эфиров. Из каких тиолов получали эти целевые продукты? Как влияет строение исходного тиола на выход тиовинилового эфира? Такое же замечание относится к схеме 4 (стр. 18, 12 примеров). А на схемах 4, 5 (стр. 18), 14 (стр. 28) и др. желательно видеть формулы используемых оснований;

2. на схеме 3 (стр. 17) представлено взаимодействие карбида кальция с дитиолами, а на схеме 4 (стр. 18) – реакция карбида кальция с дисульфидами. Реакционные условия практически одинаковые, но в первом случае использован ДМФА, а во втором – ДМСО. Есть какая-либо разница в использовании этих растворителей?

3. в чем причина большей молекулярной массы полимеров, полученных методом катионной полимеризации, по сравнению с синтезированными по радикальному механизму (схемы 13, 15, на стр. 27, 28 соответственно)?

4. на схеме 16 (стр. 29) представлен кросс-сшитый полимер **55**, синтезированный радикальной полимеризацией. По каким атомам, на Ваш взгляд, протекало кросс-сшивание?

5. какая цель преследовалась при изучении модификации субстанции Оланзапина? Это проверка применимости разработанного Вами метода винилирования или заведомый синтез перспективного аналога?

6. на стр. 16 отмечается, что вода, необходимая для генерирования ацетилен из карбида кальция, добавляется стехиометрически и в последнюю очередь. По утверждению автора работы: «Фторид калия в ДМСО представляет собой супероснование, способное хорошо отнимать протон от молекул спиртов со слабой кислотностью» (стр. 19). Вопросы: сколько воды содержалось в исходном ДМСО и др. растворителях? Какова основность систем КОН-ДМСО и KF-ДМСО, использованных для взаимодействий? Как вода в растворителе влияла на карбид кальция до момента ввода в зону реакции основной порции воды, необходимой для взаимодействия с карбидом кальция? Как влияла вода, добавляемая в конце загрузки и предназначенная только для взаимодействия с карбидом кальция, на суперосновные системы?

Все замечания и вопросы не влияют на общую высокую оценку реализованных исследований. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений. В целом, диссертационная работа Родыгина К.С. построена логично и обладает внутренним единством. Она содержит совокупность новых сведений по методам генерирования ацетилен *in situ* и его применению для синтеза востребованных и новых винильных производных, а также перспективных веществ и материалов (катализаторов, водорода, ацетальдегида, композитных материалов и др.). Автором использована сложная техника эксперимента, структуры синтезированных соединений подтверждены данными

