

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Васильева Александра 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

Диссертация Родыгина К.С. посвящена развитию методов синтеза органических соединений путем превращений с участием карбида кальция, как источника ацетилен. Актуальность работы обусловлена созданием новых схем органического синтеза и технологических процессов на базе концепции углерод-нейтрального цикла, включающих в себя атом-экономичные реакции.

Научная новизна исследования заключается в разработке автором диссертации синтетической стратегии на основе использования карбида кальция для генерирования ацетилен и вовлечении его в атом-экономичные реакции с разнообразными нуклеофилами.

Практическая значимость работы представляет собой синтез широких рядов S-, O-, N- простых виниловых эфиров, являющихся ценными мономерами для полимеризации. Кроме этого, практически важным является предложенные в диссертации способы вторичной переработки и валоризации карбидного шлама, как отхода в реакциях карбида кальция.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Разработаны методы синтеза S-, O-, N-виниловых эфиров путем генерирования ацетилен при гидролизе карбида кальция водой и взаимодействии ацетилен в присутствии оснований с тиолами или дисульфидами, спиртами, азагетероциклами или аминами, соответственно. Кроме этого, предложен метод синтеза вицинальных бис-фосфорил-замещенных этанов по реакции карбида кальция с фосфиноксидами. Полученные бис-фосфиноксиды были восстановлены до соответствующих бис-фосфинов, являющихся важными фосфиновыми лигандами в химии металлокомплексных соединений. Для изучаемых превращений подробно рассмотрены синтетический потенциал, границы применимости, закономерности протекания, а также регио- и стереоселективность.

Следует особо отметить, что Родыгиным К.С. осуществлен синтез O-виниловых эфиров природных соединений – терпеноидов, углеводов. Такие виниловые эфиры были подвергнуты катионной или радикальной полимеризации для получения новых полимерных материалов, структурную основу которых составляют способные к биологической деградации природные вещества.

Интересное направление работы – получение соединений меченых изотопами атомов  $^{13}\text{C}$  и  $^2\text{H}$ . Получение таких веществ имеет большое значение в биологических и медицинских исследованиях, а также для материаловедения.

Отдельная часть диссертации посвящена получению карбида кальция из различных углеродсодержащих отходов: биоуголь, твердые бытовые отходы и пр. Эта часть работы вносит существенный вклад в развитие химических процессов углерод-нейтрального цикла, т.к. источник углерода – не ископаемое сырье (нефть и природный газ).

К достоинствам исследования Родыгина К.С. следует отнести комплексный подход. Кроме превращений органических веществ, в диссертации предложены способы валоризации неорганического продукта реакции – карбидного шлама, состоящего в основном из гидроксида кальция. Автором диссертации разработан метод получения водорода и оксида кальция путем реакции шлама с кальцием. Это создает основы для развития производств экономики замкнутого цикла.

Работа прошла серьезную апробацию. По результатам исследования опубликовано 34 научные статьи, включая 8 обзоров, в том числе в журналах первого квартала *Journal of Organic Chemistry*, *Green Chemistry*, *Organic Chemistry Frontiers* и др. Публикации в таких высоко рейтинговых журналах свидетельствуют о признании результатов данного исследования мировым научным сообществом. Научные результаты работы доложены в виде докладов на 10 всероссийских и международных конференциях.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. Несмотря на то, что данная диссертация защищается в форме научного доклада, соискателю нужно было сформулировать конкретные и четкие выводы по своей работе, как это принято для докторских диссертаций. Представленное в диссертации заключение носит в большей степени общий, описательный характер.

2. В диссертации мало внимания уделено обсуждению механизмов реакций. Несмотря на кажущуюся простоту стадий присоединения нуклеофильных агентов к ацетиленовой связи, в данной работе при использовании сложных реакционных систем, содержащих карбид кальция, воду, анион основания, катион металла, могут реализовываться не тривиальные пути реакций. Например, всегда ли имеет место первоначальный гидролиз карбида кальция до ацетилена или возможно прямое взаимодействие нуклеофила с самим карбидом кальция, до его гидролиза?

3. В работе не хватает обсуждения спектральных свойств, например данных ЯМР, полученных целевых и промежуточных веществ, а также интермедиатов реакций.

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую высокую положительную оценку данной диссертационной работы.

Суммируя всё вышеизложенное, можно сделать заключение, что Родыгиным К.С. выполнено актуальное и очень объемное исследование в области органического синтеза. Диссертация вносит существенный вклад в разработку новых методов органического синтеза с использованием карбида кальция. Работа имеет большое значение не только для органической химии, но и химической технологии промышленного органического синтеза.

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,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры органической химии института химии  
Санкт-Петербургского государственного университета



*А.В. Васильев*

10 ноября 2023 г.