

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе: д.х.н., проф. Краюшкин М.М. (председатель), д.х.н. Дильман А. Д., д.х.н., проф. Томилов Ю.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Кашина Алексея Сергеевича «Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания»** (научный руководитель – член-корр. РАН Анаников В.П.), представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Кашина А.С. “Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. В последние десятилетия реакции образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, катализируемые комплексами переходных металлов, внесли значительный вклад в области тонкого органического синтеза, производства медицинских препаратов и создания новых материалов. Реакции кросс-сочетания являются в настоящее время мощным и универсальным методом, позволяющим вводить в молекулы органических соединений арильные, алкенильные, диенильные и алкинильные фрагменты. Высокая толерантность данных реакций к различным функциональным группам дает возможность осуществлять превращения с использованием широкого круга субстратов. Удобство и универсальность рассматриваемой методологии синтеза органических соединений привели к значительному росту интереса исследователей к реакциям образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом с участием соединений переходных металлов, что способствовало появлению целого ряда новых каталитических систем. В настоящее время огромное

число публикаций посвящено исследованию реакций кросс-сочетания в растворе. Гораздо меньше внимания уделяется превращениям с участием твердофазных реагентов, несмотря на перспективы их использования для расширения методологии современного органического синтеза. Таким образом, поиск новых типов твердофазных реагентов и исследование превращений на их основе остается актуальной задачей. Одним из типов твердофазных реагентов, которые могут участвовать в реакциях образования связей углерод-гетероатом, являются наноструктурированные халькогениды переходных металлов. Эти вещества зарекомендовали себя в электронике и оптике, однако примеры их применения в органическом синтезе достаточно редки, что делает данные соединения интересными объектами для изучения с точки зрения возможного расширения их синтетического потенциала.

Новизна работы заключается в разработке нового подхода к образованию связей углерод-сера в реакции кросс-сочетания. Впервые наноструктурированные арилсульфиды никеля были использованы в качестве источников SAr групп в каталитическом превращении. Был обнаружен уникальный эффект структурного контроля реакционной способности донора SAr групп в реакции кросс сочетания. Выполнена комплексная характеристика микроструктуры ряда арилсульфидов никеля методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), в том числе, впервые в среде органических растворителей с использованием техники СЭМ в жидкости.

Кроме того, разработана новая селективная методика синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилен и йода, характеризующаяся высокой эффективностью и позволяющая получать продукт с чистотой более 99%. Обнаружен и впервые изучен процесс изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена в растворе. При помощи реакции между *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном и арилсульфидами никеля, проведенной по разработанной ранее методике, синтезирован ряд биссеразамещенных 1,3-диенов, в том числе и неописанных ранее в литературе. Продукты реакции получены с выходами до 97%.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке нового метода создания связи углерод-сера с использованием арилсульфидов никеля, что способствует расширению методологии каталитического синтеза, а также в разработке новой высокоэффективной методики получения *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена, который является перспективным «строительным блоком» в синтезе различных полинепредельных соединений.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и структурные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по использованию твердофазных реагентов в каталитических реакциях кросс-сочетания, а также по методам синтеза и областям применения дийоддиенов.

Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты (исследования методами спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии выполнены соискателем лично; исследования методами масс-спектрометрии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30, Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований № 9 ФГБУН ИОХ РАН и

Лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН ИНЭОС РАН). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 19 публикаций, в том числе 9 по теме диссертации. Из них **9 статей в журналах, рекомендованных ВАК** (в том числе 5 по теме диссертации), 10 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 4 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания” Кашина А. С. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Кашина А.С. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Федоров А.Ю., Химический факультет Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и к.х.н. Чусов Д.А., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Кашина А.С. по теме “Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания” принято 07 октября 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.

д.х.н. Дильман А.Д.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.



Подписи д.х.н., проф. Краюшкина М.М., д.х.н. Дильмана А.Д., д.х.н., проф. Томилова Ю. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец И. К.

7 октября 2014 г.

