

Сведения об официальном оппоненте

1. Ф.И.О. оппонента: **Чусов Денис Александрович**.
2. Ученая степень и наименование отрасли науки: **кандидат химических наук (02.00.03, органическая химия)**.
3. Список публикаций по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):
 - 3.1. P.N. Kolesnikov, D.L. Usanov, E.A. Barablina, V.I. Maleev, D. Chusov, "Atom- and step-economical preparation of reduced knoevenagel adducts using CO as a deoxygenative agent", *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5068-5071.
 - 3.2. V.I. Maleev, D.A. Chusov, L.V. Yashkina, N.S. Ikonnikov, M.M. Il'in, "Asymmetric ring opening of epoxides with cyanides catalysed by chiral binuclear titanium complexes", *Tetrahedron: Asymmetr.* **2014**, *25*, 838-843.
 - 3.3. D. Chusov, B. List, "Reductive Amination without an External Hydrogen Source", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5199-5201.
 - 3.4. V.I. Maleev, T.V. Skrupskaya, L.V. Yashkina, A.F. Mkrtchyan, A.S. Saghyan, M.M. Il'in, D.A. Chusov, "Aza-Diels-Alder reaction catalyzed by novel chiral metalocomplex Brønsted acids", *Tetrahedron: Asymmetr.* **2013**, *24*, 178-183.
 - 3.5. Y.N. Belokon, D. Chusov, A.S. Peregudov, L.V. Yashkina, G.I. Timofeeva, V.I. Maleev, M. North, H.B. Kagan, "Asymmetric meso-epoxide ring-opening with trimethylsilyl cyanide promoted by chiral binuclear complexes of titanium. Dichotomy of C-C versus C-N bond formation", *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3157-3167.
4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук**.
5. Занимаемая должность: **старший научный сотрудник**.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кашина Алексея Сергеевича “Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационное исследование Кашина А. С. посвящено сразу нескольким важным, интересным и актуальным областям современной химии – реакциям кросс-сочетания, созданию уникального строительного блока и созданию структурированных материалов с заданными свойствами. Фундаментальное значение работы связано с пониманием возможностей современной химии в рамках создания связи углерод-сера с помощью реакций кросс-сочетания. Практическое значение работы состоит в создании лучшей на сегодняшний день методики получения Е,Е-1,4-дийодбута-1,3-диена, а также в изучении строения и поведения арилсульфидов никеля как элементоорганических реагентов, что впоследствии может привести к созданию новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе таких подложек.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, постановки задачи, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 115 наименований. В литературном обзоре собрано и описано большинство известных на данный момент работ по методам синтеза 1,4-дийод-1,3-бутадиенов, описаны реакции с их участием, а также обсуждены твердофазные реагенты для металл-катализируемых превращений. Автором проведен критический анализ имеющейся информации и сделаны важные заключения. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием.

Обсуждение результатов логически разбито на два раздела: использование наноструктурированных арилсульфидов никеля в качестве реагентов для реакции C-S кросс-сочетания; получение биссеразамещенных диенов по реакции Е,Е-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолятами никеля. К достоинствам экспериментатора следует отнести внимательность к анализу данных, в результате чего были дополнительно проведены опыты, исключающие возможность катализа реакции палладием без участия со-катализаторов. Объективную оценку автором своих исследований. Так, например, на странице 71 Кашин А.С. пишет, что полученный выход целевого продукта недостаточно высокий, что снижает «синтетическую ценность методики». Далее автор предпринимает дополнительные шаги и в результате поднимает выходы с 5% до 58-97%. Стоит отдельно отметить, что желание разобраться в фундаментальных аспектах поведения системы позволяет автору в дальнейшем обойти трудности, которые на первый взгляд кажутся огромными. Так например, изучение

изомеризации диенов в зависимости от растворителя позволили автору найти оптимальный растворитель для получения биссеразамещенных диенов из Е,Е-1,4-дийодбута-1,3-диена с высокими выходами и селективностью. В результате работы выполнена комплексная характеристика микроструктуры ряда арисульфидов никеля методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), что позволило найти соединения, по моему мнению, представляющие «металлокомплексные эритроциты» с высокой активностью в целевых реакциях. Разработана лучшая на сегодняшний день селективная методика синтеза Е,Е-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилен и йода, характеризующаяся высокой эффективностью и позволяющая получать продукт с чистотой более 99% в граммовых количествах.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Для установления строения Е,Е-1,4-дийодбута-1,3-диена проведен рентгеноструктурный анализ.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в 5 статьях, опубликованных в международных журналах. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Кашиным А. С. методы могут быть с успехом использованы на Химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. В литературном обзоре не всегда приведены выходы для описываемых реакций (Схемы 17, 25, 26, 35, 37, 39). Также не всегда указано, что скрывается за заместителями типа R^1-R^4 (схемы 16, 17, 18, 21, 25, 26, 28, 30, 33). Отсутствует обсуждение схемы 15.
2. Отсутствует описание ЯМР спектров диарилсульфидов, отсутствуют данные о температуре плавления тиолятов никеля. Для соединения 2с единственным подтверждением структуры продукта и чистоты является элементный анализ, который расходится по бромю более чем на 1%, а по никелю почти на 1%. Логично было бы сделать для него анализ методом MALDI или твердотельный ЯМР. Непонятно, почему в описании спектров ЯМР соединений 5ab, 5ac ароматические сигналы представляют собой мультиплеты, а не дублеты. Остается непонятным с чем связан эффект того, что в ^{13}C ЯМР спектре соединения 5ae при 125 м.д. сигнал представляет собой уширенный синглет. Из работы остается непонятным как автор определял химический выход методом ^{13}C ЯМР. Вероятно, автор не знаком с описанием масс-спектров, потому что для них не приведены интенсивности сигналов, а также в спектрах содержащих бром, не указаны пики, содержащие бром-81.
3. В списке сокращений автор указал многие широко распространенные сокращения, но забыл указать такие сокращения как CuTC, THP. В таблице 5 приведена растворимость ацетилен в различных растворителях при 20 °С, однако непонятно зачем указана такая же растворимость, когда реакции проводились при 10 °С и 40 °С. В диссертации не указано

осуществлялось ли перемешивание для гетерофазных систем и если да, то с какой скоростью. На странице 62 следовало бы указать количество эквивалентов I_2 и NaI, что упростило бы понимание данных. На странице 63 не указана литературная ссылка, с которой следует сравнивать полученный результат.

4. При исследовании влияния структуры фосфинов на выход дифенилсульфида, было обнаружено, что бидентатные фосфины более эффективны. Причем дифенилфосфиноэтан намного более эффективный дифенилфосфинометана. В связи с этим возникает вопрос, почему было не проверить активность широкодоступного дифенилфосфинопропана.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности. Таким образом, диссертационная работа Кашина А.С. по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор - Кашин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя:	Чусов Денис Александрович
Почтовый адрес:	119991, Москва, ул. Вавилова 28
Телефон:	+74991356212
Адрес электронной почты:	chusov@ineos.ac.ru
Наименования организации:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Должность:	Старший научный сотрудник

Старший научный сотрудник ИНЭОС РАН
кандидат химических наук

Подпись Чусова Д. А. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
Доктор химических наук



Чусов Д. А.

Любимов С. Е.