

## Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращенное наименование организации: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (ИК СО РАН)**.
2. Место нахождения: **г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5**
3. Почтовый адрес: **630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5**
4. Список публикаций сотрудников организации по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):
  - 4.1. A.Yu. Shabalin, Ni.Yu. Adonin, V.V. Bardin, V. N. Parmon, "The influence of the nature of phosphine ligand on palladium catalysts for cross-coupling of weakly nucleophilic potassium pentafluorophenyltrifluoroborate with ArHal and PhCH<sub>2</sub>Hal (Hal=Br, Cl)", *Tetrahedron* **2014**, 70, 3720-3725.
  - 4.2. A.V. Kalinkin, A.M. Sorokin, M.Yu. Smirnov, V.I. Bukhtiyarov, "Size effect in the oxidation of platinum nanoparticles on graphite with nitrogen dioxide: An XPS and STM study", *Kinet. Catal.* **2014**, 55, 354-360.
  - 4.3. S.A. Prikhod'ko, N.Yu. Adonin, V.N. Parmon, "Activation of C-F bonds in ionic liquids catalyzed by nickel complex compounds", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2013**, 62, 33-38.
  - 4.4. I.V. Delidovich, M.N. Timofeeva, A.Yu. Orlov, V.N. Panchenko, Z. Hasan, S.H. Jung, O.P. Tarana, V.N. Parmon, "Nickel phosphate molecular sieves VSB-5 as heterogeneous catalysts for synthesis of monosaccharides from formaldehyde and dihydroxyacetone", *New J. Chem.* **2012**, 36, 2201-2204.
  - 4.5. A.V. Bukhtiyarov, R.I. Kvon, A.V. Nartova, V.I. Bukhtiyarov, "An XPS and STM study of the size effect in NO adsorption on gold nanoparticles", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2011**, 60, 1977-1984.
  - 4.6. S.A. Prikhod'ko, N.Yu. Adonin, V.N. Parmon, "The ionic liquid [bmim]Br as an alternative medium for the catalytic cleavage of aromatic C-F and C-Cl bonds", *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2265-2268.
5. Телефон: **+7 (383) 330-87-67**  
Адрес электронной почты: **bic@catalysis.ru**  
Сайт организации: **<http://www.catalysis.ru/>**

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института  
катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН



Пармон В.Н

« 2014 года

## ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Кашина Алексея Сергеевича (ИОХ РАН) “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.

Рецензируемая работа Кашина Алексея Сергеевича посвящена новому подходу к синтезу различных непредельных серасодержащих органических соединений с использованием наноразмерных арилсульфидов никеля в качестве источников SAr групп.

Реакции кросс-сочетания в растворе, как справедливо отмечает автор, являются в настоящее время мощным, универсальным и хорошо зарекомендовавшим себя методом, позволяющим вводить в молекулы органических соединений арильные, алкенильные, диенильные и алкинильные фрагменты. Наряду с этим, гораздо меньше внимания уделяется превращениям с участием твердофазных реагентов, несмотря на перспективы их использования для расширения методологии современного органического синтеза. В связи с этим, диссертационная работа Кашина А.С., несомненно, является актуальной

Целью работы явилась разработка новых каталитических систем для реакций образования связи углерод-сера с участием наноструктурированных полимерных арилсульфидов никеля  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$  в качестве источников SAr групп, а также оптимизация методики синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена по реакции между ацетиленом и йодом, сопровождающейся образованием

C-S и C-I связей, и синтез биссеразамещенных 1,3-диенов по реакции между арилсульфидами никеля и *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном. Сразу же отметим, что поставленные цели диссертантом достигнуты, им получен ряд важных новых результатов, которые легли в основу сделанных выводов.

Диссертация соискателя, изложенная на 109 страницах, включающая в себя 8 таблиц, 18 рисунков, 46 схем, 115 наименований цитируемых литературных источников, написана хорошим научным языком, в ней практически отсутствуют стилистические погрешности и ошибки. Она хорошо апробирована – 5 статей в реферируемых отечественных и зарубежных журналах и 4 тезиса докладов на авторитетных научных конференциях.

Представленный в работе литературный обзор (вторая глава), состоящий из двух разделов, свидетельствует о хорошем знании диссертантом опубликованных литературных данных о реакциях кросс-сочетания с использованием твердофазных реагентов, а также о синтезе и применении 1,4-дийод-1,3-диенов в качестве реагентов в каталитических превращениях.

Третья глава работы посвящена описанию методологии исследования. В данной части рассматривается новый подход к созданию связи углерод-сера в реакциях кросс-сочетания с использованием в качестве реагентов полимерных тиолятов никеля. Отдельное внимание уделяется синтезу данных соединений и исследованию их микроструктуры при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Четвертая глава – экспериментальная часть.

Научная новизна диссертационной работы Кашина А.С. определяется следующим:

Предложен и реализован новый подход 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.

Проведено комплексное исследование микроструктуры ряда арилсульфидов никеля методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), в том числе, впервые – в среде органических растворителей с использованием техники СЭМ в жидкости.

Разработана новая селективная методика синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, характеризующаяся высокой эффективностью и позволяющая получать продукт с высоким выходом и чистотой более 99%. Впервые обнаружен и изучен процесс изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена в растворе.

С использованием разработанной каталитической методики, по реакции между *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном и арилсульфидами никеля синтезирован ряд биссерзамещенных 1,3-диенов, в том числе и не описанных ранее в литературе.

По диссертационной работе в целом можно отметить следующие замечания:

1) В диссертационной работе значительное внимание уделяется исследованию микроструктуры соединений и мониторингу реакций методами сканирующей электронной микроскопии в жидкости и в твердом теле, однако литературный обзор практически полностью посвящен рассмотрению каталитических реакций и не затрагивает инструментальные методы анализа химических соединений.

2) Для улучшения восприятия материала диссертации, было бы желательно объединить части раздела 3 (обсуждение результатов), касающиеся синтеза и исследования микроструктуры тиофенолята никеля и его замещенных аналогов.

3) В результате проведенного исследования была разработана высокоэффективная каталитическая система для синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, при этом не оценивается возможность

использования данной системы для синтеза замещенных дийоддиенов из соответствующих алкинов.

Существенных замечаний по проделанной работе и ее оформлению нет, все отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не умаляют несомненной ценности диссертационной работы Кашина А.С.

Оценивая диссертационную работу в целом, считаем, что соискатель успешно справился с задачами исследования и по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа Кашина А.С. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и является научно-квалификационной работой, а автор работы, Кашин Алексей Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

С материалами диссертационной работы Кашина А.С. целесообразно ознакомить сотрудников МГУ, СПбГУ (химический факультет), ИНЭОС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОХ УНЦ РАН, ИОХ СО РАН, ИОФХ КазНЦ РАН.

Отзыв обсужден на семинаре лаборатории исследования поверхности от 27.10.2014, протокол № 10.

Зам. директора,  
заведующий лабораторией  
исследования поверхности  
чл.-корр. РАН

630090, Новосибирск,  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
+7(383) 330-67-71  
viv@catalysis.ru

В.И. Бухтияров