

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

Кашина Алексея Сергеевича

«Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00. 03 – Органическая химия

Реакции кросс-сочетания в настоящее время широко используются как универсальный метод, позволяющий создавать новые органические соединения. Высокая толерантность данных реакций к различным функциональным группам и огромное разнообразие используемых реагентов, субстратов, металлоорганических катализаторов определяют широчайшие возможности этих подходов. Однако наиболее хорошо изученными и широко представленными в литературе являются гомогенные каталитические системы для реакций кросс-сочетания с образованием С-С связей. Реакции образования связей углерод-гетероатом, и особенно С-S связей, гораздо менее изучены, хотя тиоэфиры – важный класс органических соединений, используемый в синтезе биологически и фармацевтически активных веществ и при создании новых материалов. Именно это определяет **актуальность и практическую значимость** представленной работы, результаты которой обладают безусловной **новизной**. Автором использован нестандартный подход к проведению реакций с участием твердофазных реагентов – наноструктурированных арилсульфидов никеля – и найдена каталитическая система на основе  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ , сравнимая по активности с системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ . Заслуживает особого внимания проведенное автором исследование твердой фазы реакционной смеси при помощи комбинации методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, которое показало различие в механизме действия двух каталитических систем. В то время как в случае палладиевого катализатора происходит образование биметаллических (Pd, Ni-содержащих) частиц, на поверхности которых возможно протекание каталитической реакции, в случае медного катализатора устойчивых комплексов на поверхности  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  не образуется и каталитическая реакция скорее происходит в растворе, сопровождаясь вымыванием фрагментов  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  с одним или несколькими атомами никеля. Также отметим очевидно трудоемкое исследование методом сканирующей электронной микроскопии морфологии арилсульфидов никеля в зависимости от условий их получения, заместителей в арильном лиганде и, особенно, для суспензий  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$  в органическом растворителе.

Диссертационная работа А.С. Кашина является очень интересным исследованием, однако в процессе ознакомления с авторефератом возникают некоторые замечания и вопросы:

- непонятно в чём различие рисунков 4а и 4б, которые (согласно подписи) даны в одном масштабе для одного и того же соединения
- оптимизация методики синтеза дийодбутадиена (стр. 19) проводилась варьированием растворителя и температуры, которые, как отмечает автор, «имеют большое значение для превращений в системе «жидкость-газ»». Полученные данные показывают, что оптимальным из 5 исследованных растворителей является ацетон, в котором растворимость ацетилена не самая высокая, а понижение или повышение температуры относительно комнатной снижают выход. Подобный эффект, на наш взгляд, трудно связать с растворимостью ацетилена и нуждается в альтернативном объяснении. Хотя сам результат – улучшение эффективности реакции и 5кратное повышение выхода до 70% и более – отличный.
- на стр. 20 есть неудачное выражение «серия ЯМР мониторингов»

– изменение состава растворов *E,E*-1,4-дидобута-1,3-диена со временем наблюдалось в случае  $CDCl_3$ , метанола- $d_4$  и  $C_6D_6$ , но не наблюдалось в ацетоне- $d_6$  и ДМСО- $d_6$ . Однако не высказано даже предположения о причинах такого эффекта этих растворителей

Эти вопросы никак не умаляют **высокую оценку** диссертационной работы Кашина А.С., которая является **завершенным исследованием**, выполненным на **высоком современном экспериментальном уровне** и вносит **серьезный вклад** в развитие органической химии. Результаты опубликованы в 5 статьях в международных журналах с высоким индексом цитирования и докладывались на различных конференциях.

Анализ представленного в автореферате материала диссертации позволяет с уверенностью заключить, что работа соответствует п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Кашин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории Гидридов металлов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН),  
доктор химических наук

Белкова Наталия Викторовна

Адрес: 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

ИНЭОС РАН

+74991356448

nataliabelk@ineos.ac.ru

02.12.2014

