

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Кинжалова Михаила Андреевича на диссертацию Лоцман Кристины Александровны на тему «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Ацетилен продолжает занимать значимое место в органическом синтезе благодаря своей высокой реакционной способности и способности образовывать разнообразные производные. В условиях перехода к устойчивому развитию и экономике замкнутого цикла наблюдается возрождение интереса к ацетилену как сырьевой базе. Особенно актуальным становится его получение из возобновляемых источников, таких как уголь, что позволяет снизить экологическую нагрузку и сделать химические процессы более устойчивыми.

Среди множества реакций, в которых участвует ацетилен, особое внимание заслуживают реакции нуклеофильного присоединения. Эти реакции открывают возможности для получения разнообразных виниловых производных, которые находят применение в различных областях химии и материаловедения. Использование таких реакций с карбидом кальция, который является широкодоступным предшественником ацетилена, позволяет проводить синтезы в условиях невысокого давления. Это существенно повышает безопасность процессов и делает их подходящими для микротоннажного и лабораторного синтеза. В связи с вышеизложенным, диссертационная работа Лоцман Кристины Александровны, целью которой является расширение областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами, представляет собой актуальное и перспективное исследование. Оно способствует разработке новых подходов к созданию современных процессов органического синтеза, открывая новые горизонты для химической науки и промышленности.

Объектами исследования в данной диссертации являются органические соединения, такие как фосфины, фосфинокислоты, альдегиды, виниловые спирты и полимеры на их основе. Основное внимание уделяется разработке методов синтеза и изучению реакционной способности этих соединений. На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и примененной методологии исследований, считаю, что работа Лоцман Кристины Александровны полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.3. Органическая химия химической отрасли науки.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Русскоязычная версия работы изложена на 167 страницах, содержит 20 рисунков, 71 схему и 23 таблицы. Список литературы включает 158 источников.

В введении подчеркивается актуальность исследования, анализируется степень научной разработанности темы, формулируются цель и задачи работы, а также раскрываются теоретическая и практическая значимость. Первая часть обзора литературы посвящена реакциям нуклеофильного присоединения к ацетилену, включая развитие этой реакции и использование суперосновных сред и различных нуклеофилов. В связи с недостатками применения газообразного ацетилена, вторая часть обзора рассматривает использование карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена, подчеркивая его преимущества и отличия от ацетилена, а также развитие реакции нуклеофильного присоединения с генерацией ацетилена из карбида кальция. Указывается, что данная реакция в основном применяется для получения мономеров, предназначенных для полимеризации.

Обсуждение собственных результатов представлено во второй главе в трех подглавах, каждая из которых посвящена новому направлению использования реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Первая часть охватывает получение лигандов типа 1,2-бис(фосфин)этанов из карбида кальция и фосфиноксидов, включая оптимизацию условий синтеза и применение полученных лигандов для создания комплексов с солями металлов. Вторая часть посвящена циклическому получению ацетальдегида из карбида кальция и различных спиртов через последовательность реакций винилирования и девинилирования, с акцентом на оптимизацию процесса и масштабирование реакции. Третья часть обсуждает получение и переработку полимеров из возобновляемого сырья, таких как природные спирты и карбид кальция, включая изучение термических свойств полимеров и возможности повторного синтеза из продуктов пиролиза.

В заключении подводятся итоги масштабирования методик винилирования и полимеризации, а также рассматривается применение полученных полимеров для создания материалов для 3D-печати. Экспериментальная часть включает методики синтеза веществ, пиролиза полимеров и получения материалов для 3D-печати, а также описание физических свойств и спектральных характеристик полученных соединений.

Для анализа структуры соединений, полученных в ходе исследования, диссертант использовал современные физико-химические методы, включая спектроскопию ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию высокого разрешения, газовую хромато-масс спектрометрию, а также рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Кроме того, диссертант определил молекулярно-массовые и термические свойства полученных полимеров. Надежность полученных данных и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Результаты выполненных автором исследований опубликованы в международных химических журналах в 4 статьях. В целом, диссертационная работа оформлена аккуратно, материал изложен последовательно и логично, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

На мой взгляд, следует выделить несколько значительных результатов, полученных в ходе диссертационной работы. Автором был разработан новый метод синтеза третичных

дифосфинов с этиленовым мостиком, основанный на реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Этот метод также позволяет синтезировать замещенные 1,2-бис(фосфин)этаны, содержащие полностью дейтерированный этиленовый линкер – такие соединения имеют важное значение в исследованиях химических процессов, поскольку молекулы, содержащие дейтерий, служат эффективными маркерами для трассировки реакционных путей. Это позволяет с высокой точностью отслеживать перемещение атомов в ходе химических реакций. Диссертантом также были тщательно изучены лигандные свойства дейтеросодержащих фосфинов, и установлено, что они аналогичны лигандным свойствам недейтерированных аналогов. Это открывает перспективы для использования полученных фосфинов в исследованиях механизмов каталитических превращений, что значительно расширяет их потенциальное применение в фундаментальных исследованиях.

Интересным аспектом диссертационной работы является разработанный автором циклический метод получения ацетальдегида. Этот подход основан на последовательности реакций винилирования спиртов с использованием карбида кальция, за которой следует гидролиз полученных виниловых эфиров в кислой среде. Примечательно, что данный процесс осуществляется с полной рециркуляцией продуктов и без применения растворителей, что подчеркивает его экологическую устойчивость и эффективность.

Следует отметить, что разработанный диссертантом метод синтеза и переработки полимеров из возобновляемого сырья, включая природные спирты и карбид кальция, обладает значительным практическим потенциалом. Диссертантом показано, что полученные полимеры могут эффективно использоваться для создания материалов для 3D-печати.

Несмотря на общую положительную оценку работы, при ее изучении возникли некоторые вопросы и замечания. В частности:

1. На взгляд рецензента, использование термина «фосфиноксиды» для обозначения вторичных фосфиноксидов, участвующих в реакции с ацетиленом, не является удачным решением с точки зрения удобства восприятия текста диссертации. В данной реакции участвуют только фосфиноксиды с незамещенным атомом водорода, что следовало подчеркнуть в обозначении субстрата.
2. Какие различия в свойствах ожидал диссертант обнаружить между недейтерированными и дейтерированными замещенными 1,2-бис(фосфин)этанами?
3. Кажется, что добавление поверхностно-активного вещества в процесс циклического получения ацетальдегида может повысить выход целевого продукта. Пробовал ли диссертант такой подход в своих исследованиях?
4. Какова оптимальная концентрация инициатора для получения полимеров с подходящей молекулярной массой и температурой формования для 3D-печати? Является ли эта концентрация одинаковой для всех полимеров или различается?
5. При неконтролируемой катионной полимеризации образуются продукты с широким распределением молекулярных масс. В то время как контролируемый режим

полимеризации позволяет получить полимеры с узким распределением молекулярных масс. Однако в диссертации не упоминается этот аспект. С чем связано низкое молекулярно-массовое распределение некоторых примеров?

6. С чем, по мнению диссертанта, может быть связана низкая термическая стабильность полимера 7I?

7. Температуры переходов для полимеров зависят от скорости нагрева или охлаждения. Однако из текста диссертации следует, что температура стеклования и формования определялись при различных скоростях нагрева. Необходим комментарий диссертанта по этому поводу.

Диссертация Лоцман Кристины Александровны на тему «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Лоцман Кристина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета
Доктор химических наук, доцент,
доцент Кафедры физической органической
химии, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный
университет"

Кинжалов Михаил Андреевич



29.08.2024

Личную подпись
И.О. начальника отдела надзора
И.И. Константинова

28.08.2024