

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Корсакова Михаила Константиновича на диссертацию Лощман 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 научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

В органическом синтезе ацетилен благодаря активности в реакциях нуклеофильного присоединения находит широкое применение и используется в получении разнообразных продуктов производства высокомолекулярных соединений, фармацевтической и лакокрасочной промышленности. В то же время, в связи с его пожароопасностью, взрывоопасностью и сложностью хранения очевидны имеющиеся ограничения для лабораторного и промышленного применения. Тем актуальнее и значимее представляется используемая в диссертации К.А. Лощман методология генерации ацетилена путем гидролиза карбида кальция непосредственно в реакционной среде *in situ*. Автором проведено существенное расширение возможностей такого подхода в области нуклеофильного присоединения фосфиноксидов и спиртов к ацетилену.

Диссертация К.А. Лощман имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части. Первая глава работы является литературным обзором, который включает материалы, имеющие непосредственное отношение к теме проведенного исследования. Кроме рассмотрения известных реакций ацетилена с нуклеофильными реагентами, в главе собраны все имеющиеся данные о применении подхода *in situ* генерации ацетилена из карбида кремния. Представлены способы проведения реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену в суперосновных средах и известные подходы к формированию суперосновных сред. Проведен детальный обзор особенностей присоединения к ацетилену O-, S-, N-, C- и P-нуклеофилов, а так же элементарного теллура, серы, фосфора. В обзоре отражены преимущества подхода *in situ* генерации ацетилена для введения в структуру продуктов синтеза изотопных меток путем использования дейтерированной воды и ^{13}C карбида кальция. Следует отметить, что в обзоре органично взаимосвязаны как классические работы по химии нуклеофильного присоединения к ацетилену, так и новые работы последних лет.

Вторая глава диссертационной работы посвящена обсуждению результатов, полученных по теме работы лично автором. Глава структурно разделена на описание результатов исследований нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к *in situ* генерируемому из карбида кремния ацетилену, на описание изучения реакции присоединения спиртов к *in situ* генерируемому ацетилену для циклического получения ацетилена и на описание изучения реакции присоединения спиртов к *in situ* генерируемому ацетилену для синтеза полимеров. Среди полученных в работе результатов можно отметить наиболее значимые:

- Впервые был предложен подход к созданию алифатических и ароматических 1,2-бис(фосфин)этанов из фосфиноксидов и карбида кальция. Для подбора наилучших условий было изучено протекание процесса в разных растворителях, при различной температуре и в присутствии разных оснований, либо без основания.

- Разработанный подход к получению 1,2-бис(фосфин)этанов был успешно использован для создания препаративно простой методики введения дейтерия в качестве изотопной метки по средством *in situ* генерации дейтерированного ацетилен из дейтерированной воды и карбида кальция. Были изучены факторы, влияющие на степень включения дейтерия (DI) в продукты реакции.

- На основе впервые полученных в работе дейтерированных и недейтерированных 1,2-бис(фосфин)этанов были синтезированы фосфиновые лиганды для получения комплексов с никелем и палладием. Впервые полученные металлокомплексы были охарактеризованы с помощью совокупности физико-химических методов анализа, в том числе рентгеноструктурного анализа.

- Создан новый циклический метод синтеза ацетальдегида путем нуклеофильного присоединения доступных спиртов различного строения к генерируемому *in situ* ацетилену. Предложенная в работе схема представляет собой многостадийный процесс, состоящий из последовательности винилирования спиртов ацетиленом, кислотного гидролиза полученных виниловых эфиров, улавливания паров ацетальдегида и повторение цикла посредством введения в реакционную смесь новой порции карбида кальция.

- Разработан новый циклический способ получения и переработки полимеров из возобновляемого сырья с помощью реакции нуклеофильного присоединения терпеновых спиртов и 5-гидроксиметилфурфуrolа к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. В результате был получен ряд новых термопластичных полимеров, пригодных для использования в 3D печати. Следует отметить, что для синтезированных полимеров были изучены процессы пиролиза, в ходе которых установлено преимущественное образование исходных терпеновых спиртов и их карбонильных аналогов, которые предложено восстанавливать до соответствующих спиртов для повторного использования в процессе. В результате создан новый подход к замкнутому технологическому циклу получения и переработки полимеров.

Третья глава диссертации представляет собой экспериментальную часть с описанием методик проведения эксперимента. Полученные соединения охарактеризованы с помощью методов ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, HRMS(ESI) спектрометрии.

Диссертационная работа К.А. Лоцман удобно структурирована, написана грамотным языком. Все результаты, полученные в ходе исследований, объединены в таблицы для удобства рассмотрения. В конце каждого раздела работы представлено краткое обобщение о полученных результатах. Выводы диссертации сомнений не вызывают, они научно обоснованы, имеют существенное практическое значения, а их достоверность определяется современным уровнем методов, примененных автором в ходе проведения экспериментальных исследований, и интерпретацией полученных результатов с позиций современной органической химии. Работу отличает высокий уровень экспериментальных исследований, применение современных физико-химических методов для установления строения и структуры полученных веществ и высокий теоретический уровень интерпретации полученных данных.

По результатам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных наукометрических базах Web of Science и Scopus. Результаты исследований представлены на 7 всероссийских и международных научных конференциях.

Вместе с тем, к полученным результатам имеется ряд вопросов и замечаний:

1. При оптимизации условий проведения реакции фосфиноксида с карбидом кальция не прослеживается последовательность в подборе параметров осуществления процесса.
2. Не понятно, в связи с чем при оптимизации условий синтеза недеитерированных 1,2-бис(фосфин)этанов не были изучены условия с использованием смеси диоксана и диметилформамида в качестве растворителя, с учетом того, что использование такой смеси дало очень хороший результат в случае синтеза дейтерированных 1,2-бис(фосфин)этанов.
3. Для полученных в работе фосфиновых комплексов с никелем и палладием в экспериментальной части работы не приведены данные рентгеноструктурного анализа.
4. Несмотря на то, что в работе создан перспективный для химической промышленности подход циклического получения ацетальдегида из спиртов и карбида кальция, не изучено масштабирование процесса от лабораторного до опытно промышленного объема.
5. В главе 2.4 диссертации не уделено должного внимания обсуждению региоселективности процесса восстановления ментона из продуктов пиролиза соответствующего полимера с помощью боргидрида натрия. Проводилось ли исследование влияния пространственного строения исходных спиртов на свойства образующихся полимеров?

Возникшие вопросы и замечания не в коей мере не снижают положительную оценку, а представленная диссертационная работа по объему полученных данных, современности используемых методов, новизне и практической значимости является завершенной, самостоятельно выполненной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение всех поставленных задач.

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 научной 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 химии, теории и методики
преподавания химии
ФГБОУВО «Ярославский государственный
педагогический университет им. К.Д. Ушинского»

Корсаков М.К.

30.08.2024

Подпись

М.К. Корсаков

Начальник управления по кадровому
и организационному обеспечению

Коняева Т.В.

30.08 20 24

