

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Минеевой Ирины Владимировны 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 научной  
специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Лоцман К.А. посвящена безопасному и управляемому получению лигандов (в том числе меченных дейтерием) структуры типа 1,2-бис(фосфин)этанов из фосфиноксидов и ацетилену, генерируемого *in situ* из карбида кальция. В работе разработано получение востребованного в лабораторной практике и промышленности ацетальдегида из карбида кальция и различных спиртов с помощью последовательности реакций винилирования-девинилирования, а также получению и переработке полимеров из возобновляемого сырья – природных спиртов и карбида кальция. Подробно рассмотрена последовательность получения полимеров, их термические свойства, изучены продукты пиролиза полимеров, а также показана возможность повторного синтеза полимеров из продуктов пиролиза. Проведено масштабирование методик винилирования и полимеризации, а также показана возможность использования полученных перерабатываемых и возобновляемых полимеров для создания материала для современных технологий 3D-печати.

**Актуальность** темы определяется необходимостью поиска новых методов селективного синтеза практически значимых соединений для создания новых современных полимерных материалов для реализации концепции устойчивого развития и рециклинга материалов для повышения экологичности и «зелености» современных химических технологий, а также материалов с практически важными свойствами.

**Научная новизна** работы не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением современных методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных результатов и находятся в согласии с современными научными положениями органической химии.

Необходимо отметить следующие наиболее существенные научные результаты, свидетельствующие о новизне, **научной и практической значимости** выполненных исследований:

- разработка нового подхода к синтезу 1,2-бис(фосфин)этановых лигандов, в том числе меченных дейтерием, через реакцию нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция;
- разработка циклического способа получения ацетальдегида через последовательность реакций нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, и гидролиза образующегося винилового эфира;
- разработка методики винилирования спиртов с помощью карбида кальция без растворителя;

- реализация циклического способа получения полимеров из возобновляемого природного сырья через реакцию нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция;
- разработка метода переработки полученных полимеров посредством пиролиза с рециркуляцией образующегося спирта.

**Достоверность** представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных соискателем современных экспериментальных методов синтеза и исследования. Для изучения структуры полученных в ходе работы соединений были использованы современные физико-химические методы анализа:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^2\text{H}$  спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией, газовая хромато-масс спектрометрия (ГХ-МС), рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гель-проникающая хроматография (ГПХ). Полноту протекания реакций и чистоту продуктов контролировали методом ТСХ, разделение смесей, образующихся в ходе реакций, проводили методом колоночной хроматографии.

Следует отметить огромный объем выполненных соискателем экспериментальных исследований, что требует особого усердия и прилежания, недюженного трудолюбия.

**Научная значимость** результатов исследования заключается в разработке новых областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция: синтеза меченных и немеченных дейтерием фосфиновых лигандов, циклическом способе получения ацетальдегида, а также полимерных материалов из возобновляемого сырья.

**Практическая значимость** результатов диссертации определяется тем, что закономерности реакционной способности и границы применимости предложенного метода позволят рационально подбирать исходные субстраты для получения различных функциональных материалов. Полученные данные могут быть использованы: в научных центрах, занимающихся научными и прикладными задачами органической химии, химии высокомолекулярных соединений, современных умных материалов.

Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Экспериментальные результаты опубликованы в высокорейтинговых статьях в международных журналах. Результаты работы были представлены на международных и российских научных конференциях. Рассмотренные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне **апробации** представленных в ней результатов.

Диссертация Лоцман К.А. соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия по химическим наукам. Содержание отдельных глав и диссертации изложено четко и последовательно, оформлено в соответствии с требуемыми критериями. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено.

Цель исследования и решаемые задачи четко сформулированы и определяют стиль и порядок представления полученных результатов. Выводы и научные положения отражают взаимосвязь отдельных этапов работы, ее внутреннее единство и направленность на решение поставленной цели. Качество оформления работы является

очень высоким. Литературный обзор написан настолько качественно и подробно, что претендует на отдельную самостоятельную публикацию в обзорной литературе.

К основным замечаниям по тексту рассматриваемой диссертации и пожеланиям следует отнести следующие:

1) Не указано, существует ли фосфиты, которые не участвуют в целевом превращении.

2) В качестве восстановителя использовали  $\text{HSiCl}_3$  (стр. 51), использовали ли другие восстановительные системы для решения данной задачи.

3) Существуют ли ограничения по применяемым спиртам в реакции винилирования (стр. 58). Исследовались ли другие природные спирты (полифункциональные) кроме терпеновых? Пробовали ли фторированные спирты и фенолы в данном превращении? Если низкий выход винилирования связан с плохой растворимостью высших спиртов в воде, то пробовали ли использовать добавки катализаторов межфазного переноса, ПАВ, ЧАС и т.п. соединений.

4) Получали ли полимеры из таблицы 2.11 ранее в других исследовательских группах и какими физико-химическими характеристиками они обладают?

5) Обладают ли полученные в работе полимеры биodeградируемостью с учетом фрагментов терпеновых спиртов?

6) Каковы основные ограничения реакции винилирования в условиях стального реактора (таблица 2.12, стр.99)?

7) В качестве предложения для дальнейшего исследования полимеризации полученных виниловых эфиров ознакомиться с работами д.х.н., проф. Костюка С.В. по разработке нового типа катализаторов на основе комплексов солей редкоземельных металлов с поверхностно-активными веществами для проведения катионной полимеризации в водной эмульсии, позволяющих исключить использование токсичных органических растворителей и низких температур, благодаря чему процессы катионной полимеризации становятся экологически и экономически более привлекательными для промышленного применения.

A catalyst platform for unique cationic (co)polymerization in aqueous emulsion / I.V. Vasilenko, H.Y. Yeong, M. Delgado, S. Ouardad, F. Peruch, B. Voit, F. Ganachaud, S.V. Kostjuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 12728–12732.

New insights into the cationic polymerization in emulsion catalyzed by water-dispersible Lewis acid surfactant complexes: a case study with p-methoxystyrene / I.V. Vasilenko, F. Ganachaud, S.V. Kostjuk // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49. – P. 3264–3273.

Process for preparing a polymer by cationic polymerization of a hydrophobic monomer in aqueous dispersion [Electronic resource]: pat. WO 2016135411 / F. Ganachaud, S.V. Kostjuk, M. Delgado. – Publ. date 01.09.2016. – Mode of access: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2016135411>.

Приведенные выше вопросы и замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом. Диссертация Лоцман К.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами органической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени кандидата химических наук.

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,  
профессор кафедры органической химии,  
химический факультет БГУ

Минеева Ирина Владимировна

29.08.2024

