

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета 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

**Актуальность темы исследования.** Ацетиленовые соединения являются неизменным объектом интереса как химиков-органиков, так и исследователей, занятых разработкой новых технологических процессов. Среди большого круга этих соединений центральное место, несомненно, занимает ацетилен. Среди реакций с участием ацетилена, нуклеофильное присоединение к тройной связи представляет особый интерес, так как дает большие возможности для получения широкого спектра практически значимых продуктов – от мономеров полимеризации до гетероциклических соединений. В последнее время все большее внимание уделяется разработке новых экономичных и безопасных химических технологий, и в связи с этим возникает повышенный интерес к альтернативным источникам ацетилена, характеризующихся, в первую очередь, доступностью и безопасностью. Среди таких источников перспективной представляется система карбид кальция/вода, которая может быть успешно использована для генерации и дозирования ацетилена непосредственно в ходе проведения процесса (*in situ*). Такой подход позволяет значительно упростить технологические решения, связанные с использованием ацетилена в органическом синтезе. Несмотря на очевидную привлекательность этого подхода, он длительное время оставался малоизученным и был описан лишь в небольшом количестве работ.

С учетом вышесказанного, диссертационная работа Лоцман К.А., имеющая целью расширение областей применения реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами, а также изучение химических свойств продуктов, полученных на их основе, в том числе для конкретных практических целей, безусловно, выполнена в **актуальной области** органической химии.

**Общая структура и апробация работы.** Представленная диссертация построена традиционно и включает в себя введение, литературный обзор (глава 1), обсуждение полученных результатов (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), заключение, список сокращений и условных обозначений и список цитируемой литературы. Основное содержание диссертационного исследования изложено в 4 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых библиографическими базами Web of Science, Scopus и РИНЦ, из них 3 статьи – в международных журналах из перечня Q1 (по индексу SJR). Полученные результаты были также представлены на 6 конференциях различного уровня, в том числе международных.

**Литературный обзор.** В первой главе достаточно подробно представлены известные к настоящему времени реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену. Автор рассматривает реакции с участием O-, N-, S-, C- и P-нуклеофилов и делает обоснованный вывод о важности таких реакций, приводящих к широкому спектру разнообразных продуктов. Во второй части литературного обзора автор акцентирует внимание на реакциях нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ*

из карбида кальция, подчеркивая важность, актуальность и перспективность такой методологии. В целом, литературный обзор достаточно полно отражает текущее состояние исследований в данной области, позволяет сделать вывод об актуальности выбранной автором темы и дает возможность сопоставить полученные автором результаты с уже известными данными.

**Содержание работы и ее научная новизна.** Вторая глава диссертации посвящена обсуждению собственных исследований и содержит полученные соискателем результаты. Первоначально автором было изучено присоединение различных фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Продуманная оптимизация реакционных условий позволила разработать удобный метод синтеза как алифатических, так и ароматических 1,2-бис(фосфиноксид)этанов. Далее этот метод был успешно распространен на получение дейтерированных соединений. В последующем полученные дейтерированные и недейтерированные 1,2-бис(фосфиноксид)этаны были восстановлены до соответствующих 1,2-бис(фосфин)этанов, некоторые из которых, в том числе дейтерированные, были использованы для получения комплексов с Ni и Pd. Стоит отметить важный факт, что в процессе восстановления дейтерированных субстратов метка дейтерия сохранялась, и степень дейтерирования не изменялась. В последующем работа автора акцентировалась, главным образом, на изучении процессов винилирования различных спиртов с помощью карбида кальция, что было успешно использовано в решении двух практических задач – разработки полностью циклического способа получения ацетальдегида и циклического метода получения полимеров. Дополнительно были исследованы термические свойства и пиролиз полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов, а также продемонстрирована возможность использования полученных полимеров в 3D-печати.

**Научная новизна** представленной работы обеспечивается не только совокупностью проведенных исследований и впервые обнаруженных превращений, но и найденными технологическими решениями. Отдельно отмечу, что разработанный автором метод позволил при использовании простых и доступных субстратов реализовать синтез селективно дейтерированных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов – предшественников 1,2-бис(фосфин)этанов, широко известных лигандов для получения комплексных соединений. Это, на мой взгляд, можно отнести к одному из наиболее значительных достижений диссертационного исследования.

**Достоверность полученных в диссертации экспериментальных данных и обоснованность сделанных на их основе и выносимых на защиту научных положений (закономерностей) и выводов (обобщений, результатов)** обеспечены использованием комплекса современных методов изучения строения органических соединений и путей реакций, правильностью их обработки и интерпретации. Следует особо отметить профессионализм диссертанта как химика-синтетика и уверенное владение им физико-химическими методами анализа.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается, прежде всего, в разработке эффективных подходов к синтезу фосфиновых лигандов из карбида кальция и фосфиноксидов, и в дальнейшем использование данной методологии для получения дейтерированных лигандов. Взяв за основу усовершенствованные методики винилирования спиртов с помощью карбида кальция диссертанту удалось решить две

важных практических задачи, в частности, разработать эффективные лабораторные методы для циклического получения ацетальдегида и циклического получения полимеров.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания, все они дискуссионны:

1. На мой взгляд, использование карбида кальция для генерации ацетилена может представлять интерес, главным образом, для лабораторных исследований, в тоже время его применение даже для малотоннажных процессов проблематично. Технологический регламент безопасного хранения, использования и дозирования газообразного ацетилена в настоящее время достаточно хорошо отработан. Поэтому возникает закономерный вопрос: можно ли было достичь результатов работы, используя газообразный ацетилен из баллона? Если да, то в чем автор видит фундаментальное преимущество карбида кальция, как источника ацетилена?
2. Имеется несоответствие между целью и задачами работы. Глобальную цель работы диссертант сформулировал как «расширение областей применения реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами», в тоже время «задачи» приведенные в пунктах 2, 3, 6–8, слабо согласуются с заявленной «целью», и их нахождение уместнее в разделе «практическая значимость работы».
3. На мой взгляд, научная новизна работы заключается не «в разработке новых областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция...», а именно в разработке методологии такого нуклеофильного присоединения, и дальнейшем изучении химических свойств продуктов, полученных на основе этих реакций, особенно практически значимых процессов.
4. Так как работа в первую очередь затрагивает методологические аспекты уже известных реакций (использование *in situ* генерируемого ацетилена для реакций нуклеофильного присоединения), а в заключении к литературному обзору утверждается, что данные реакции могут существенно отличаться от реакций, проводимых с газообразным ацетиленом, хотелось бы, чтобы диссертант привел известные примеры таких реакций. Для систематизации такой информации в литературном обзоре была бы уместна сводная таблица, показывающая различия в продуктах реакции в зависимости от источника ацетилена.
5. На мой личный взгляд материал диссертации несколько перегружен данными по гидролизу виниловых эфиров, получению ацетальдегида и процессам полимеризации, которые в общей сложности занимают 44 стр. текста (из 78 стр. обсуждения результатов). Хотелось бы, чтобы диссертант разъяснил важность этих данных в контексте главной цели (идеи) исследования.
6. По моему мнению, работа представлялась бы более цельной и логически построенной, если бы в первой части «обсуждения» автор подробно рассмотрел собственно реакции нуклеофильного присоединения фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому из карбида кальция, что является главной целью работы, а уже во второй части описал практическое использование полученных им продуктов.

7. При оптимизация взаимодействия дифенилфосфиноксида с карбидом кальция было установлено, что при увеличении количества растворителя в 4 раза конверсия снижается с 99% до 81% (стр. 42, таб. 2.1, прим. 9 и 10). В чем, по мнению автора, заключается причина снижения конверсии.
8. На схеме 2.6 (стр. 46) автором представлены структуры полученных дейтерированных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов, при этом для 4-метокси-замещенного ароматического фосфиноксида **2h-d<sub>4</sub>** наблюдается также селективное замещение на дейтерий в положения 2 и 3 ароматического кольца, при этом дейтерирование по кольцу не наблюдалось для фенильного и 2-толильного заместителей. Хотелось бы, чтобы автор прокомментировал этот факт.
9. В контексте исследования реакций ацетилен с спиртами возникает вопрос, изучались ли ранее реакции ацетилен с бифункциональными соединениями, например, такими как производные гидроксикислот, аминоспиртов и меркаптоспиртов?
10. В работе имеется ряд опечаток, например, в тексте после таблицы 2.1 описываются эксперименты 6 и 7 (из таблицы), которые, на самом деле, являются экспериментами 8 и 9 (стр. 43).
11. Выводы должны содержать более фундаментальные положения, в настоящей редакции они ближе к констатации фактов или технических деталей.

Высказанные в отзыве замечания, вопросы и пожелания не умаляют достоинств рецензируемой диссертации. Она представляет собой хорошо спланированное и завершенное научное исследование, выполненное в динамично развивающейся области органической химии – химии ацетилен. Достоверность полученных в диссертации данных обеспечена использованием широкого спектра современных методов органического синтеза и физико-химических методов изучения строения органических соединений. Научная новизна и практическая ценность результатов диссертационной работы, достигнутых путем тщательного обобщения и анализа собственных экспериментальных данных, а также их интерпретации в контексте критичного сопоставления с данными литературных источников, позволяет считать сделанные в ней выводы обоснованными и убедительными.

**Заключение.** 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 установлены.

Член диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент  
кафедры органической химии  
Института химии СПбГУ

Дата: 12.08.2024 г.

Личную подпись  
*А.В. Селепашев*  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров  
И.И. Константинова

Степаков Александр Владимирович



12.08.2024