

ОТЗЫВ

председателя 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 наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия

Главной целью диссертационной работы Лоцман К.А. является разработка методов синтеза органических соединений на основе реакций нуклеофильного присоединения фосфиноксидов и спиртов к ацетилену. Актуальность работы обусловлена использованием карбида кальция в качестве источника ацетилена. Карбид кальция является удобным и безопасным веществом для генерирования ацетилена в условиях лабораторного синтеза органических соединений. Для синтеза самого карбида кальция необходим углерод, который можно получать с помощью пиролиза возобновляемых древесных и растительных ресурсов, вместо использования ископаемого сырья – природного газа и каменного угля. Это делает карбид кальция соединением, вовлеченным в циркулярную экономику, основанную на многократном использовании различных ресурсов путем их, в основном, не прямого возобновления.

В литературном обзоре диссертации подробно рассмотрены вопросы, касающиеся нуклеофильного присоединения к ацетилену, в том числе с участием карбида кальция. Проанализировано использование суперосновных сред для проведения реакций нуклеофильного присоединения к алкинам. Подробно разобраны реакции ацетилена с разнообразными O-, N-, S-, C-центрированными нуклеофилами. Отмечается, что в качестве нуклеофилов в таких превращениях могут быть использованы элементарные селен, теллур, фосфор, а также P-центрированные нуклеофилы. В отдельной части обзора обсуждается применение именно карбида кальция в качестве источника генерируемого *in situ* ацетилена в реакциях с различными нуклеофилами. В результате анализа литературных данных автор диссертации делает обоснованный вывод о высокой эффективности и перспективности использования карбида кальция в органическом синтезе, а также о необходимости дальнейших исследований в области изучения процессов нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому из карбида кальция непосредственно в реакционной среде.

В первой части диссертационной работы Лоцман К.А. исследованы реакции присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, в диметилсульфоксиде в присутствии фторида калия. При этом, гидроксид кальция, выделяющийся в результате гидролиза карбида кальция, является основанием, промотирующим нуклеофильное присоединение к ацетилену. Для широкого ряда фосфиноксидов продемонстрировано образование аддуктов бис-гидрофосфорилирования ацетилена – 1,2-ди(фосфиноксид)этанов – с высокими выходами. Используя дейтероводу, синтезированы соответствующие меченые дейтерием аддукты. Далее путем восстановления фосфорильных групп в 1,2-ди(фосфиноксид)этанах с помощью HSiCl_3 получены 1,2-ди(фосфин)этаны. Последние применяли в качестве лигандов для синтеза целого ряда комплексов Ni(II) и Pd(II).

Вторая часть диссертации посвящена нуклеофильному винилированию спиртов с использованием карбида кальция для последующего синтеза ацетальдегида и полимеров. Винилирование различных спиртов, в том числе природных – ментол, борнеол и др., проводили в автоклаве в воде (или в воде и диметилсульфоксиде) в присутствии КОН и KF. Были получены виниловые эфиры с высокими выходами.

Винил(изобутиловый)эфир подвергали гидролизу в 2%-ной водной серной кислоте для разработки способа получения ацетальдегида. При этом было обнаружено, что в кислотных условиях реакции не только идет первичный гидролиз эфира до ацетальдегида и изобутилового спирта, но последний присоединяется к исходному простому эфиру с образованием соответствующего ацеталя, гидролиз которого также дает ацетальдегид. Лоцман К.А. провела большую работу по оптимизации условий гидролиза (соотношение реагентов, температура, время) винил(изобутилового)эфира для достижения максимального выхода ацетальдегида. Дополнительно в экспериментах с дейтериевой водой был подтвержден механизм гидролиза виниловых эфиров с получением ацетальдегида. Следует особо отметить, что диссертант провела масштабированный препаративный синтез ацетальдегида этим способом, выделив 43 г (97%) целевого продукта.

В заключительной части диссертации виниловые эфиры были подвергнуты катионной полимеризации под действием эфирата трехфтористого бора в толуоле. При этом особое значение для экономики замкнутого цикла имеет получение полимеров из терпеновых спиртов, выделяемых из возобновляемого растительного сырья – ментол, борнеол, цитренеллол и др., а также из 2,5-бис(гидроксиметил)фурана. Установлены физико-химические свойства и молекулярные массы полимеров. Изучены термические свойства полимеров и осуществлен их пиролиз. Обнаружено, что в результате пиролиза полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов получается ряд ценных веществ, таких как сквален, толуол, а также исходные спирты и их карбонильные производные. На примере полимера полученного из борнеола продемонстрирован его пиролиз до исходного борнеола и камфоры, восстановленный в борнеол, который вновь можно использовать для синтеза полимера. Эти данные создают научные основы не только для получения полимеров из возобновляемого растительного сырья, но и для рециркуляции таких полимеров, что особенно важно в экологическом аспекте применения полимерных материалов в настоящее время. Кроме этого, такие полимеры показали хорошие свойства для их применения в 3D-печати.

Все полученные в работе соединения охарактеризованы комплексом спектральных методов анализа: ЯМР, РСА, масс-спектрометрия и др. специальными методами для анализа полимерных веществ.

Следует особо отметить мультидисциплинарный характер работы Лоцман К.А., проводившей исследования не только в области «чистого» органического синтеза, но и по химии высокомолекулярных соединений и материаловедению.

Таким образом, в результате выполненного исследования Лоцман К.А. на основе использования карбида кальция разработаны новые и эффективные методы синтеза практически значимых фосфор- и кислородсодержащих органических веществ, которые

можно использовать в качестве лигандов для комплексов металлов, мономеров для полимеризации и пр.

Результаты работы опубликованы в ведущих химических высокорейтинговых журналах, таких как *Organic Chemistry Frontiers*, *Green Chemistry*, *ChemSusChem*. Материалы исследований представлены в виде устных и постерных докладов на 6 научных конференциях.

По работе имеются следующие замечания и вопросы.

1. Вопрос общего характера: как по мнению автора диссертации, сможет ли карбид кальция полностью или частично заменить существующие в настоящее время крупнотоннажные промышленные синтезы с использованием ацетилен?
2. Как считает автор, насколько экономически приемлемым является предлагаемый метод получения ацетальдегида путем гидролиза винил(изобутилового)эфира? Можно ли реализовать этот процесс в промышленности, включая все его стадии: синтез простого эфира и его гидролиз?
3. К сожалению автор не приводит никаких данных о строении полимера 7r, полученного из фуранового дивинилового эфира (стр. 83 диссертации). Несмотря на то, что полимер не растворим в органических растворителях, его можно было проанализировать методами твердотельного ЯМР, ИК спектроскопии. Имеются ли какие-то предположения о структуре этого полимера?

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинства этой актуальной, большой по объему диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

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 наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры органической химии
Института химии СПбГУ



Васильев Александр Викторович

11.08.2024