

“УТВЕРЖДАЮ”

Первый проректор

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»,

доктор технических наук, профессор



Луканин П.В.

«04» июля 2024 г.

Отзыв

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна" на диссертацию **Лоцман Кристины Александровны** «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки)

Развитие методов рационального использования исходного сырья в технологиях основного и тонкого органического синтеза является одной из важнейших задач современной органической химии. К числу основных исходных веществ в указанных областях химического производства относится ацетилен, который до середины прошлого века являлся первым по объему применения среди других природных и синтетических продуктов. И в настоящее время ацетилен занимает заметное место в промышленном органическом синтезе. Ежегодный мировой объем его производства составляет около 1 млн. т (в РФ – 35 тыс. т). Основные способы промышленного получения ацетилена – окислительный пиролиз природного газа и гидролиз карбида кальция. В связи с этим идея диссертационного исследования К.А.Лоцман сочетать в одном реакторе получение ацетилена из карбида кальция и его взаимодействие с нуклеофильными реагентами представляется оригинальной и, при определенных условиях, перспективной, а цель работы, которая состоит в расширении областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами, определяет её **актуальность**. Подтверждением актуальности работы служит также тот факт, что она поддержана Российским научным фондом (грант № 21-73-20003).

Общая структура работы. Диссертационная работа К.А.Лоцман представлена на 167 страницах и состоит из введения (9 стр.), литературного обзора (24 стр.), обсуждения результатов (79 стр.), экспериментальной части (28 стр.), заключения (1 стр.), списка цитируемой литературы, включающего 158 наименований.

В достаточно кратком литературном обзоре (24 стр.) сжато и профессионально представлена научная информация, знание которой необходимо для достижения поставленной в работе цели. Рассмотрены реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, при этом особое внимание уделено

проведению реакций в суперосновных средах и влиянию природы нуклеофила на скорость и конечный результат этого взаимодействия. Представлена информация об использовании карбида кальция в качестве источника ацетилена *in situ* в реакциях нуклеофильного присоединения к этому углеводороду, перечислены области применения таких реакций, известные к настоящему времени. Для составления обзора использовано более 70 литературных источников, опубликованных преимущественно после 2012 года, что указывает на актуальность данного научного направления. В целом содержание и форма обзора свидетельствуют о незаурядных способностях К.А.Лоцман обобщать и анализировать научную информацию.

Для достижения поставленной цели диссертационного исследования К.А.Лоцман выполнен огромный объем экспериментальной работы, в результате которой получены важные научные данные по применению реакций присоединения фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, для синтеза бисфосфиноксидов и алкилвиниловых эфиров, которые в диссертационном исследовании были использованы для дальнейших превращений в бисфосфины, их комплексы с никелем и палладием, поливиниловые эфиры. Полученные результаты изложены в трех частях раздела «Обсуждение результатов», каждая из которых вполне может представлять собой отдельную диссертационную работу.

Первая часть посвящена получению бисфосфиноксидов (16 соединений, из которых 6 дейтерированные) путем присоединения диарил-, диалкил- и дициклогексилфосфиноксидов, большую часть из которых соискатель синтезировал самостоятельно, к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция добавлением воды или «тяжелой» воды. Затем полученные бисфосфиноксиды были восстановлены силикохлороформом в 1,2-бис(фосфин)этаны, которые были использованы как лиганды для получения комплексов с NiBr_2 и PdCl_2 (7 соединений).

Вторая часть представляет собой фактически разработку научных основ технологии замкнутого цикла получения ацетальдегида из карбида кальция, воды и изобутилового спирта путем последовательных реакций винилирования (присоединения спирта к ацетилену)-девинилирования (гидролиза винилового эфира). В этой части работы экспериментально путем варьирования условий определены оптимальные количества реагентов, температуры процессов, методов выделения продуктов и т.д.

В третьей части описываются результаты получения виниловых эфиров взаимодействием ацетилена, генерируемого *in situ* из карбида кальция, с терпеновыми спиртами (7 различных соединений) и 2,5-дигидроксиметилфураном, а также полимеризации синтезированных виниловых эфиров и даже изготовления на основе трех полимеров нити для 3D-печати. Полученные полимеры были исследованы на термическую устойчивость методом ТГА, а также подвергнуты пиролизу, что позволило соискателю высказаться о возможности повторного синтеза полимеров из продуктов пиролиза, то есть о вторичной переработке изделий из указанных полимеров.

Обобщая представленные в диссертационной работе результаты, можно констатировать, что её **научная новизна** заключается в разработке новых областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, а именно: а) синтеза бисфосфиновых

лигандов (в том числе меченных дейтерием), б) способа получения ацетальдегида путем винилирования спиртов и последующего гидролиза виниловых эфиров с повторным (и многократным) использованием возвратного спирта, в) синтеза представительного спектра виниловых эфиров в реакциях с терпеновыми спиртами и получения на их основе полимеров.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что в ней показана возможность осуществления в одном реакторе реакций присоединения фосфиноксидов и спиртов различного строения, в том числе терпеновых, к ацетилену, который генерируется *in situ* из карбида кальция добавлением воды.

Практическая значимость работы заключается в том, что автором для исследуемых реакций экспериментальным путем определены условия, позволяющие получать целевые продукты с высокими выходами при высоких значениях конверсии исходных веществ и селективности процессов.

Достоверность полученных результатов обеспечена широчайшим и квалифицированным использованием современных физико-химических методов анализа: ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопия ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением, газовая хромато-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Все физико-химические измерения проведены с использованием современного сертифицированного оборудования в Научном парке СПбГУ.

По работе следует высказать следующие замечания и пожелания:

1. Почему из значительного числа известных катализаторов (инициаторов) полимеризации виниловых эфиров выбран эфират трехфтористого бора?
2. Принимая во внимание очень большой объем работы, все-таки полезно было бы привести в приложении хотя бы типичные для данной группы полученных соединений оригинальные спектры.
3. В некоторых случаях приводятся неточные спектральные данные. Например, для 1,2-бис(фосфиноксид)этанов и 1,2-бис(фосфин)этанов сигналы атомов углерода группы $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ обозначены как триплеты (например, соединение 2d) в то время, как они должны быть дублетами дублетов ($^1J_{\text{PC}}$ и $^2J_{\text{PC}}$). Вообще более правильно, приводя спектральные данные, обозначать отнесение сигналов к соответствующим группам (атомам). Это особенно важно, учитывая квалификационный характер работы.
4. Хотя в целом работа написана очень хорошо, четко и почти не содержит ошибок, описок и т.д., все-таки встречается лабораторный жаргон: «аргонированный толуол», «аккуратно добавили воду», «циклическое получение ацетальдегида» и необязательное использование англоязычных понятий вместо русских: «филамент» вместо «пластмассовая нить, волокно», «септа» вместо «прокладка».
5. Вероятно, из-за значительного объема работы практически во всех разделах обсуждения результатов отсутствует известная информация о соответствующем предмете, например, какие бисфосфиноксиды описаны в литературе, а какие являются новыми, какова термостойкость известных поливиниловых эфиров и чем она отличается от определенной для полученных соискателем полимеров и т.д., и т.п.

Однако перечисленные замечания не являются принципиальными, не влияют на высокую положительную оценку данной работы, при выполнении которой автор проявил незаурядное экспериментальное мастерство и глубокую теоретическую подготовку.

С отдельными результатами работы научная общественность имела возможность ознакомиться по четырем публикациям в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus и Web of Science, а также тезисам 7 докладов на всероссийских и международных научных конференциях. С работой в полном объеме следует ознакомить ученых, работающих в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), Казанском (Приволжском) федеральном университете, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Институте технической химии Уральского отделения РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН и Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН.

Таким образом, диссертационная работа **К.А. Лоцман** по актуальности, научной новизне и практической значимости, достоверности полученных результатов и объему **соответствует** основным требованиям Приказа № 11181/1 от 19.11.2021 г. «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для органической химии, а именно: для синтеза органических веществ путем взаимодействия в одном реакторе ацетилена, генерируемого *in situ* из карбида кальция, с нуклеофильными реагентами.

Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Автор диссертационной работы **Кристина Александровна Лоцман** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (химические науки).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (протокол № 8 от 04 июля 2024 г.).

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»

Подпись _____ заверяю
Начальник _____
« 4 » июля 2024

Адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18;
Телефон: +7 (812) 315-75-25; Электронный адрес: rector@sutd.ru;
Сайт: <https://sutd.ru/>
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»

