

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института
(должность)

химии СПбГУ

Иванов И.А. Банова
(подпись) (инициалы, фамилия)

« 08 » апреля 2024

М.П.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

кафедры физической органической химии
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

По итогам рассмотрения и обсуждения
Диссертации **Лоцман Кристины Александровны**
(фio соискателя ученой степени)

представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Ученая степень

по теме «**Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция**»
(тема диссертации)

по научной специальности

1.4.3. Органическая химия

шифр и наименование научной специальности (научных специальностей)

и выполненной в

2024-м году в Санкт-Петербургском государственном университете

наименование организации и год представления

а также представленных соискателем научных публикаций, в которых излагаются основные научные результаты диссертации, приняты следующие решения, замечания и рекомендации :

Диссертационная работа Лоцман Кристины Александровны представляет собой экспериментальное исследование, лежащее в рамках важного направления современной органической химии – разработки атом-экономных методов получения органических соединений. Интерес Кристины Александровны сосредоточен на вовлечении карбида кальция как доступного и безопасного заменителя газообразного ацетилена в реакции с O- и P-нуклеофилами с целью синтеза разнообразных виниловых эфиров и фосфиновых лигандов, в том числе – меченных дейтерием. Такие производные, с одной стороны, обычно синтезируются с использованием менее атом-экономных и недостаточно универсальных методик, а с другой, являются весьма востребованными в современной лабораторной и

промышленной органической химии. Это обуславливает *актуальность* данной работы.

Целью данной работы являлось расширение областей применения реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами.

Для достижения поставленной цели были поставлены и успешно решены следующие задачи:

1. Разработка и оптимизация методики получения меченых и немеченых 1,2-бис(фосфиноксид)этанов из фосфиноксидов и карбида кальция.
2. Синтез фосфиновых лигандов из полученных фосфиноксидов.
3. Получение комплексов никеля и палладия с синтезированными лигандами.
4. Разработка, оптимизация и масштабирование метода получения меченого и немеченого ацетальдегида путем последовательности реакций винилирования и девинилирования спиртов.
5. Синтез виниловых эфиров природных спиртов с использованием карбида кальция и получение полимеров на их основе.
6. Исследование физических и термических свойств полученных полимеров.
7. Пиролиз полимеров на основе терпеновых спиртов и использование продуктов их разложения для повторного синтеза полимеров.
8. Создание перерабатываемого материала для 3D-печати на основе полученных полимеров.

Диссертационная работа Лоцман Кристины Александровны «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция» является законченным и оригинальным научным исследованием в области органического синтеза. Тематика исследования и полученные результаты соответствуют специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Научная новизна. Разработаны новые области применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция: синтез меченых и немеченых фосфиновых лигандов, циклический способ получения ацетальдегида, а также полимерных материалов из возобновляемого сырья.

Практическая значимость работы. Разработаны новые методики получения меченных дейтерием фосфиновых лигандов с использованием карбида кальция и методики винилирования спиртов с помощью карбида кальция без растворителя. Продемонстрирована возможность использования спиртов различного строения в синтезе ацетальдегида с помощью последовательности реакций винилирования-девинилирования. Разработан метод получения полимеров из возобновляемого сырья: природных спиртов и карбида кальция. Получен материал для 3D-печати с использованием синтезированных перерабатываемых полимеров из возобновляемого сырья.

Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе литературных данных, проведении синтетических экспериментов и интерпретации полученных

результатов, а также подготовке результатов к публикации. Основная часть работы, представленной в диссертации, выполнена Кристиной Александровной самостоятельно.

Достоверность сформулированных выводов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования вещества, таких как ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, хромато-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия.

Требования пункта 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N2842 (ред. от 01.10.2018) «О порядке присуждения ученых степеней» по научной специальности 1.4.3. Органическая химия (группа научных специальностей — 1.4. Химические науки/область науки — 1. Естественные науки) в работе соблюдены.

Результаты диссертационной работы представлены в 4 научных статьях, опубликованных в журналах, реферируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также в тезисах 7 российских и международных конференций.

Статьи:

1. Lotsman, K.A. Atom-economical synthesis of 1,2-bis(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ¹³C-labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin, I. Skvortsova, A.M. Kutsakaya, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // Org. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 1022-1033.

Кристина Александровна проводила оптимизацию и синтез всех, как меченых, так и немеченных дейтерием лигандов, исходных фосфиноксидов, восстановление полученных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов, а также синтез комплексов с металлами. Кристина Александровна самостоятельно анализировала все ЯМР и масс-спектры. Ею также проведена интерпретация полученных данных и подготовлен первоначальный черновик публикации.

2. Rodygin, K.S. Calcium Carbide Looping System for Acetaldehyde Manufacturing from Virtually any Carbon Source / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, V.P. Ananikov // ChemSusChem. – 2020. – Vol. 13. – № 14. – P. 3679-3685.

Кристина Александровна проводила оптимизацию обеих стадий процесса получения ацетальдегида, методов улавливания продукта, а также масштабирование гидролиза. Кристина Александровна самостоятельно анализировала все ЯМР спектры. Соискателем проведена интерпретация полученных данных, а также анализ литературных источников. Кристина Александровна непосредственно участвовала в написании публикации.

3. Metlyayeva, S.A. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers / S.A. Metlyayeva, K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.P. Ananikov // Green Chem. – 2021. – Vol. 23. – № 6. – P. 2487-2495.

Кристина Александровна проводила синтез виниловых эфиров и полимеров совместно со студентом Метляевой С. А. Кристина Александровна анализировала все данные ГХ-МС, установил основные продукты пиролиза полимеров и предложил механизмы их образования. Кристина Александровна самостоятельно

проводила пиролиз полимеров в кварцевой трубке, анализировал полученные продукты, восстанавливал полученную реакционную массу и использовал образующийся спирт для повторного синтеза полимеров. Кристина Александровна исследовала термопластичные свойства полимеров и участвовала в написании публикации.

4. Lotsman, K.A. Synthesis of Divinyl Ether from 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and Calcium Carbide / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin // Russ. J. Gen. Chem. – 2022. – Vol. 92. – № 11. – P. 2507-2510.

Кристиной Александровной были проведены все синтетические процедуры, в том числе синтез 2,5-ди(гидроксиметил)фурана и его дивинилового эфира, а также получение сетчатого полимера. Кристина Александровна самостоятельно анализировала все полученные данные, проводила поиск литературных источников и подготовила первый черновик публикации.

Тезисы докладов:

1. Лоцман, К.А. Последние достижения в области использования карбида кальция в органическом синтезе / К.А. Лоцман, М.С. Ледовская, В.В. Воронин, Ю.А. Викентьева, К.С. Родыгин, В.П. Анаников // Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность": Сборник тезисов. Пансионат МГУ Красновидово, – 2020. – С. 66.

Кристиной Александровной проведено: получение ацетальдегида из карбида кальция, участие в интерпретации и обработке экспериментальных данных, анализ литературы по использованию карбида кальция в органическом синтезе, устный доклад на конференции.

2. Лоцман, К.А. Устойчивый способ получения ацетальдегида из карбида кальция / К.А. Лоцман, К.С. Родыгин, В.П. Анаников // Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность": Сборник тезисов. Пансионат МГУ Красновидово, – 2020. – С. 132.

Кристиной Александровной проведено: оптимизация обеих стадий синтеза и выделения ацетальдегида из различных спиртов и карбида кальция, интерпретация и обработка экспериментальных данных, стендовый доклад на конференции.

3. Лоцман, К.А. Использование карбида кальция как регенерируемой платформы на примере получения ацетальдегида и полимеров / К.А. Лоцман, К.С. Родыгин, С.А. Метляева, Д.Е. Самойленко, В.П. Анаников // Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность": Сборник тезисов. Сочи, – 2021. – С. 122.

Кристиной Александровной проведено: синтез и выделение некоторых из полученных виниловых эфиров и полимеров, их характеристика, интерпретация и обработка экспериментальных данных, разработка предполагаемого механизма пиролиза полученных полимеров, стендовый доклад на конференции.

4. Лоцман, К.А. Термопластичные полимеры на основе карбида кальция и биомассы: синтез и термические свойства / К.А. Лоцман, К.С. Родыгин // Новые горизонты катализа и органической химии. Научная конференция-школа: Сборник тезисов. Москва, ИОХ РАН, – 2022. – С. 73.

Кристиной Александровной проведено: синтез и выделение некоторых из полученных виниловых эфиров и полимеров, их характеристика, интерпретация и обработка экспериментальных данных, исследование термопластичных свойств, стендовый доклад на конференции.

5. Лоцман, К.А. Синтез и термопластичные свойства возобновляемых полимеров на основе карбида кальция и терпеновых спиртов / К.А. Лоцман, К.С. Родыгин, В.П. Анаников // Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность": Сборник тезисов. Лоо, Сочи, – 2022. – С. 67.

Кристиной Александровной проведено: синтез и выделение некоторых из полученных виниловых эфиров и полимеров, их характеристика, интерпретация и обработка экспериментальных данных, исследование термопластичных свойств и проведение полного цикла синтеза-пиролиза-повторного синтеза полимеров, устный доклад на конференции.

6. Lotsman, K.A. Recyclable polymers based on biomass and calcium carbide / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin, S.A. Metlyayeva, V.P. Ananikov // Advances in synthesis and complexing. Book of abstracts The Sixth International Scientific Conference "Organic Chemistry Inorganic and Coordination Chemistry Physical and Colloidal Chemistry". Moscow, RUDN University, – 2022. – С. 197.

Кристиной Александровной проведено: синтез и выделение некоторых из полученных виниловых эфиров и полимеров, их характеристика, интерпретация и обработка экспериментальных данных, проведение полного цикла синтеза-пиролиза-повторного синтеза полимеров, стендовый доклад на конференции.

7. Лоцман, К.А. Полимерные материалы из природных спиртов и карбида кальция: синтез и переработка / К.А. Лоцман, К.С. Родыгин, В.П. Анаников // Всероссийская конференция с международным участием "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии": Сборник тезисов. Санкт-Петербург, – 2023. – С. 203.

Кристиной Александровной проведено: синтез и выделение виниловых эфиров и полимеров, разработка метода синтеза и полимеризации дивинилового эфира 2,5-ди(гидроксиметил)фурана, их характеристика, интерпретация и обработка экспериментальных данных, устный доклад на конференции.

Цели и задачи работы, объекты исследования и методология экспериментов, трактовка и обработка результатов соответствуют специальности 1.4.3. «Органическая химия». Основные научные результаты опубликованы с полным выполнением требований пунктов 1.1 и 1.3 вышеупомянутого «Положения». Содержание написанной диссертации и стиль изложения позволяет ознакомиться с

аргументами соискателя в поддержку большинства положений, выносимых на защиту.

Диссертация «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция» Лоцман Кристины Александровны соответствует требованиям, установленным пунктами 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 11.09.2021) «О порядке присуждения ученых степеней», и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. «Органическая химия».

Нарушения со стороны Лоцман Кристины Александровны п. 11 Приказа СПбГУ от «19» ноября 2021 г. №11181/1 и Приказа СПбГУ от 03.07.2023 № 9287/1 не выявлены.

Все основные выносимые на защиту научные материалы диссертации опубликованы в приложенных соискателем статьях.

Коллектив сотрудников кафедры физической органической химии рекомендовал диссертацию Лоцман Кристины Александровны по теме «Нуклеофильное присоединение фосфиноксидов и спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция» к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия

При проведении голосования коллектива сотрудников подразделения (протокол заседания № 43/6/8-02-1 от 28.03.2024) в количестве 8-ми человек, участвовавших в заседании из 8-ми человек штатного состава:

Проголосовали «за»: 8,

«против»: 0,

«воздержались»: 0.

Подписал:

заведующий кафедрой физической органической химии Института химии СПбГУ, профессор, д.х.н.


(подпись)

П.М. Толстой, 28.03.2024

Расшифровка подписи, дата



28.03.2024

