

Отзыв

официального оппонента заведующего лабораторией алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, доктора химических наук, профессора Брегадзе Владимира Иосифовича на диссертационную работу Кучук Екатерины Александровны «Новые металлосодержащие инициаторы полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров на основе лигандов NO-, ONO-, ONNO- и NNN-типов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Актуальность исследования. Интерес к области химии, которой посвящена данная диссертация, вызван тем, что в настоящее время усилия многих коллективов исследователей в разных странах направлены на поиск новых инициаторов полимеризации на основе комплексов металлов. При этом варьируются как типы металлов, так и характер лигандов. Одним из интересных направлений исследований в этой области является проблема создания катализаторов на основе непереходных металлов. Кроме того, проводятся исследования, направленные на синтез и изучение свойств комплексов редокс-неактивных непереходных металлов с редокс-активными лигандами. Все эти исследования преследуют цель создания новых эффективных катализаторов, способных увеличить выход получаемых полимеров, создания биоразлагаемых и биорезорбируемых полимеров, снижения загрязнения среды обитания. Одним из способов промышленного получения полимеров гидроксикислот является полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров, в которой в качестве инициатора используются комплексы олова, алюминия и цинка. Для того, чтобы найти инициаторы полимеризаций с оптимальными свойствами, необходимо соблюсти ряд условий. Общими требованиями к подобным инициаторам являются: наличие электронодефицитного атома металла и тип лигандного окружения, который, с одной стороны, способствует мономерности инициатора, так как считается, что именно мономерные катализаторы обладают наилучшими свойствами, а с другой – оставляющий возможным подход к каталитическому центру молекулы мономера. Из переходных металлов наиболее перспективными инициаторами представляются производные титана и цинка, в качестве лигандов для комплексов титана используются дианионные тетра- и тридентатные лиганды, в то время как для соединений цинка – моноанионные бидентатные лиганды. Из всего разнообразия направлений по созданию новых типов

инициаторов полимеризации автор выбрала синтез новых комплексов элементов, перспективных с точки зрения использования в качестве инициаторов полимеризации, на основе полидентатных лигандов, способных стабилизировать различные валентные состояния и координационные полиэдры атомов металлов, исследование строения этих комплексов и их химического поведения, включая каталитические свойства. В свете вышеизложенного **такое направление исследований, безусловно, является актуальным.**

Исходя из указанных положений автор сформулировала **цель работы**, которая заключается в получении на основе моноанионных бидентатных и дианионных три- и тетрадентатных лигандов новых комплексов цинка, титана, алюминия и низковалентных производных германия и олова, содержащих одну или две внутримолекулярные связи азот-элемент донорно-акцепторного типа; изучение различными физико-химическими методами структуры полученных соединений; изучение каталитической активности полученных соединений в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

Работа характеризуется необходимой для диссертации научной новизной и практической ценностью, которая заключается в следующем:

Получены комплексы олова, алюминия, титана и цинка с различными лигандами (аминобисфенолы, диалкилентриамины, пиридинсодержащие моноспирты, пиридин- и бипиридилсодержащие диспирты) и выполнены исследования их активности в полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона.

Для получения таких комплексов впервые синтезированы шесть новых аминобисфенолов, пиридинсодержащих спиртов и диалкилентриаминов, относящихся к полидентатным лигандам NNN-, ON- и ONO-типов, синтезированы 15 новых стабильных тетриленов, содержащих Ge, Sn, Pb. Их строение подтверждено методами спектроскопии ЯМР и РСА. Полученные тетрилены использованы для синтеза производных германия и олова в степени окисления 4+, а также комплексов переходных металлов (двухэлектронные лиганды). На основе диэтилентриамина, содержащего донорные заместители при терминальных атомах азота, впервые получены соответствующий гермилен и станнилен.

Получена серия комплексов алюминия на основе пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов, аминобисфенолов и диалкилентриаминов. Впервые синтезированы аминобисфенолятные комплексы титана, содержащие трет-бутоксидные группы на атоме титана. Строение большинства лигандов и комплексов детально изучено физико-химическими методами.

Показано, что комплексы олова на основе диэтилентриаминов, а также аминокислотные комплексы алюминия и титана, содержащие трет-бутоксидные группы, демонстрируют высокую активность в полимеризации с раскрытием цикла, давая полимеры с удовлетворительными характеристиками.

Анализ диссертационного материала подтверждает **достоверность результатов диссертации и основных выводов.**

Для достижения поставленной цели и решения задач, обоснования научных положений и выводов диссертантом проведена большая экспериментальная работа по синтезу новых соединений и изучению их различных свойств.

Диссертация изложена в традиционном стиле на 200 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (литературного обзора, результатов работы и их обсуждения, экспериментальной части), выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 221 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 82 схемы, 6 таблиц, и 59 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность исследования, цели и задачи работы, приведены научная новизна работы, её практическая значимость, личный вклад автора и положения, выносимые на защиту.

Первая глава (литературный обзор) представлена на 61 стр. и содержит информацию по методам синтеза, строению комплексов алюминия и титана на основе лигандов ONO-типа (две ковалентные связи с кислородом, донорная – с азотом) и комплексов цинка на основе моноанионных лигандов ON-типа (ковалентная связь с кислородом, донорная – с азотом), их применению в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров ϵ -капролактона и L-лактида.

Вторая глава (обсуждение результатов) представлена на 59 стр. и состоит из пяти разделов, посвящённых синтезу лигандов, комплексов германия, олова и свинца, комплексов алюминия, титана и цинка, а также изучению полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. Впечатляет большой объём работы, которая содержит информацию по синтезу 87 соединений, подтверждению их строения и исследованию более 20 из них в полимеризации.

Третья глава (экспериментальная часть) содержит на 43 стр. сведения по синтезу новых соединений, аналитические данные, полученные с помощью различных физико-химических методов исследования.

Научные положения и выводы диссертационной работы достоверны и обоснованы.

Результаты исследований получены и обобщены автором лично.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации, опубликованных работ и заявленной специальности.

Следует отметить, что Кучук Е.А. проделана интересная и сложная экспериментальная и теоретическая работа. Задачи, поставленные в диссертации, успешно решены.

К числу недостатков можно отнести следующие:

1. Обзор имеет самостоятельную ценность и содержит важные сведения для тех, кто интересуется этой областью. Целесообразно было бы закончить обзор некоторыми итоговыми фразами перед переходом к обсуждению собственных результатов, показать, в чём задачи планируемых исследований превосходят результаты, известные к настоящему времени. Иначе эти 2 главы диссертации не имеют необходимой связи.

2. Считаю, что название диссертации несколько сложно. Можно было упростить.

3. В выводах следовало бы подчеркнуть главное достижение работы, соответствующее цели диссертации. Приведённые выводы просто перечисляют отдельные результаты работы.

Заключение по работе

Несомненно, что в целом диссертационное исследование Кучук Е.А. выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и представляет собой законченную научно-исследовательскую квалификационную работу, результаты которой вносят вклад в теоретические и экспериментальные основы элементоорганической химии. Отмеченные недостатки не могут повлиять на положительную оценку работы в целом.

Результаты настоящей диссертационной работы могут быть использованы в таких институтах РАН, как ИОНХ, ИНЭОС, ИОХ, ИМХ (Нижний Новгород), ИОФХ (Казань), ИНХ (Новосибирск), в Казанском (Приволжском) и Нижегородском государственных университетах.

Диссертационная работа Кучук Е.А. является законченным научным исследованием, отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных методов физико-химического анализа. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений. Автореферат полностью отражает проведенное исследование. Результаты исследования изложены в 13 печатных работах, в том числе 7 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень ВАК РФ, а также 6 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденного Ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кучук Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений,
профессор

В.И. Брегадзе

Брегадзе Владимир Иосифович

12.12.17

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)

Должность:

Заведующий лабораторией Алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН

Адрес: 119991, г. Москва, ул. Вавилова 28

Телефон: +7(499) 1357405

Адрес электронной почты: bre@ineos.ac.ru

Подпись заверяю,

Учёный секретарь ИНЭОС РАН

Доктор химических наук



С.Е.Любимов