

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Кучук Екатерины Александровны на тему: «**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

Быстрый рост производства синтетических полимеров вызывает ряд проблем, которые, в первую очередь, связаны с истощением невозобновляемых источников сырья и загрязнением окружающей среды конечными продуктами нефтепереработки. Хорошей альтернативой «классическим полимерам» становятся биоразлагаемые и биорезорбируемые полимеры гидроксикислот, многие из которых получают из возобновляемых источников сырья. Наиболее распространенными полимерами подобного типа являются полилактид, полигликолид и поли-ε-капролактон, а также их сополимеры. Представленная диссертационная работа Кучук Е.А. направлена на решение проблемы поиска новых эффективных инициаторов полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров (ROP) и поэтому, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа Кучук Е.А. написана по традиционному плану, она изложена на 200 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (221 наименование). Диссертация включает 6 таблиц, 59 рисунков, 82 схемы.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы и ее практическая значимость.

В *обзоре литературы* приведена информация о синтезе и строении комплексов алюминия, цинка и титана и их использовании в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров, при этом представленные в литературе данные классифицированы по типам лигандов, что позволило выделить наиболее эффективные с точки зрения автора каталитические системы. Следует отметить, что автор разумно ограничивает обсуждаемые комплексы производными на основе лигандов ONO- типа для

алюминия и титана, и на основе лигандов ON-типа для цинка, уделяя особое внимание соединениям, протестированным в ROP.

В главе 3 представлены результаты работы и их обсуждение. Структура этой части диссертационной работы состоит из трех основных разделов, которые посвящены, соответственно, синтезу лигандов, синтезу комплексов металлов - потенциальных инициаторов ROP и изучению их полимеризационной активности.

В качестве несомненного достоинства диссертации Кучук Е.А. следует отметить строго и четко выстроенную структуру работы, в которой решение каждой конкретной задачи направлено на достижение общей цели работы. Для получения конечного результата - синтеза новых эффективных инициаторов полимеризации ROP автором последовательно решены сложные задачи, связанные с получением новых лигандов, которые в дальнейшем используются для синтеза новых координационных соединений кремния, германия, олова, свинца, алюминия, титана и цинка. Затем автором подробно охарактеризованы строение полученных соединений в твердом виде и растворе с помощью комплекса современных инструментальных методов: ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{119}Sn , электроспрей масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, элементного анализа и др. Для анализа свойств получаемых полимеров была использована гель-проникающая хроматография.

Важным достоинством представленной диссертационной работы является ее **практическая значимость**, которая обуславливается возможностью применения полученных в работе данных для создания эффективных инициаторов полимеризации и, вследствие этого, дальнейшего улучшения характеристик биоразлагаемых и биорезорбируемых полимеров.

Основные итоги диссертационной работы, по мнению оппонента, сводятся к следующему:

- 1) Получен и детально исследован новый класс тетраенов на основе аминобисфенольных лигандов. Установлено, что синтезированные соединения обладают высокой степенью стабилизации благодаря кинетическим и термодинамическим факторам. Проведена оценка реакционной способности этих соединений.
- 2) Установлено влияние структуры моноанионных бидентатных лигандов на возможность образования гетеролептических моноамидных комплексов цинка.
- 3) Получен и исследован ряд новых инициаторов полимеризации с раскрытием

цикла циклических сложных эфиров. Кроме того синтезировано несколько известных ранее соединений, активность которых в полимеризации была изучена впервые. Анализ полимеризационной активности всего массива изученных инициаторов и характеристик полученных с их помощью полимеров позволил оценить влияние природы лиганда на каталитические свойства комплексов.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

- 1) В целом, текст диссертации написан грамотным и понятным языком, однако не лишен небольшого количества опечаток, а некоторые слова, выражения и формулировки неудачны, например, такие словосочетания как "основной структурный вопрос" (с. 84), "встречаются намного менее часто" (с.110) и др. Структура изложения результатов и их обсуждения логичны и последовательны, но иногда автор отсылает к ранее написанному тексту без указания страницы или раздела. Например, на с. 74 в главе 3 (обсуждение результатов) отмечается, что выбор металлов для синтеза комплексов "обоснован выше", при этом данный вопрос обсуждается на с. 11 (обзор литературы) и на с.7 (введение).
- 2) На с. 85 автором обсуждаются результаты исследования строения станниленов в растворе по данным ЯМР ^{119}Sn и электроспрей масс-спектрометрии. Обсуждается вопрос о вероятной димеризации станниленов в зависимости от природы растворителя. Однако имеющиеся спектральные данные не всегда позволяют автору сделать однозначные выводы о строении данных комплексов в растворе. Вероятно, подтвердить или опровергнуть предположение Кучук Е.А. о возможной димеризации некоторых станниленов можно на основании изменений в спектрах ЯМР ^{119}Sn растворов в зависимости от концентрации комплексов: при разбавлении растворов равновесие должно смещаться в сторону образования мономерных форм. Кроме того, помимо спектроскопии ЯМР ^{119}Sn растворов, для соединений 29 и 31 можно было бы измерить спектры (MAS) ЯМР ^{119}Sn твердотельных образцов, для которых имеются данные рентгеноструктурного анализа, что позволило бы сопоставить строение образцов в растворе и кристалле.
- 3) В разделе 3.2.3 обсуждается строение в твердом виде и растворе полученных в работе комплексов алюминия. В частности, большое внимание уделяется

определению координационного числа алюминия. Не всегда автору удается получить однозначный ответ на этот вопрос. Проводились ли попытки измерить спектры ЯМР ^{27}Al для соединений в твердом виде и в растворах? Возможно, не удалось зарегистрировать сигналы ЯМР вследствие сильного уширения.

- 4) При обсуждении данных рентгеноструктурного анализа полученных в работе соединений автор ограничивается обсуждением строения координационного полиэдра и практически ничего не говорит о кристаллической упаковке. Вместе с тем, эти вопросы в отдельных случаях могут быть взаимосвязаны, и межмолекулярные взаимодействия могут влиять на геометрические параметры координационного полиэдра.
- 5) Как автор объясняет тот факт, что наилучшие результаты по использованию синтезированных в работе соединений в качестве инициаторов полимеризации ROP получены для комплексов олова на основе дэтилентриаминов, а также аминокислотных комплексов алюминия и титана, содержащих трет-бутоксидные группы на атоме титана (последний вывод диссертации)? В работе, на мой взгляд, недостаточно освещен этот вопрос.

Указанные замечания и вопросы не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на достоверных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и сведений, опубликованных в научной литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Материалы диссертации отражены в 13 печатных работах, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных изданиях, а также 6 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

Таким образом, диссертационная работа Кучук Е.А. является вполне законченным научным исследованием, характеризуется научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных методов физико-химического анализа. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений. 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

02.00.01 – неорганическая химия

Наименование организации:

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук»

Должность: заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе

Адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31

Телефон: +7 (495) 955-48-50

Адрес электронной почты: prikhman@gmail.com

Приходченко Петр Валерьевич

13 декабря 2017 г.

Подпись руки тов. *Приходченко П.В.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

