

ОТЗЫВ

официального оппонента главного научного сотрудника кафедры химии нефти и органического катализа Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" д.х.н. Ковалева Владимира Васильевича 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Все возрастающие требования к современным промышленным материалам требуют существенной перестройки существующих ныне технологических процессов. Одной из наиболее острых проблем в настоящее время является необходимость все более широкого использования вместо «классических» полимеров биоразлагаемых полимеров из гидроксикислот, многие из которых получают из возобновляемых источников сырья. Известно, что основным способом промышленного получения полимеров гидроксикислот является полимеризация с раскрытием цикла (ПРЦ) циклических сложных эфиров, в которой в качестве инициатора используются комплексы олова, алюминия и цинка. У уже имеющихся инициаторов помимо ряда достоинств имеются определенные недостатки: например, токсичность, высокие температуры в используемых технологических процессах, высокие значения полидисперсности получаемых полимеров. В связи с этим не вызывает сомнения актуальность предпринятого в диссертационной работе Кучук Е.А. исследования, направленного на создание новых эффективных инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров на основе полидентатных лигандов, способных стабилизировать различные валентные состояния атомов металлов, исследование строения этих комплексов и их химического поведения, включая каталитические свойства, и поиск корреляций «структура–активность в полимеризации с раскрытием цикла».

Переходя к оценке новизны полученных результатов необходимо особо отметить системный подход, который был осуществлен автором для достижения поставленной цели. В работе на основе моноанионных бидентатных и дианионных три- и тетрадентатных лигандов были получены новые комплексы цинка, титана, алюминия и низковалентных производных германия, олова и свинца, содержащих внутримолекулярные связи азот–элемент донорно-акцепторного типа; для синтезированных соединений различными физико-химическими методами была изучена структура и определена каталитическая активность в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели Кучук Е.А. был осуществлен синтез широкого набора лигандов NO-, ONO-, ONNO-, и NNN- типов. Важным отличием всех использованных лигандов оказывается возможность варьирования заместителей при атомах азота, связывающихся с атомом металла в комплексе, и атомах углерода в непосредственной близости от атома металла. Возможность варьирования строения лигандов позволило при синтезе комплексов управлять как геометрией координационного полиэдра, так и эффективным зарядом атома металла. Лиганды NO- типа были использованы для получения комплексов Zn^{2+} , ONO- типа комплексов Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , ONNO- типа производные алюминия и титана и NNN- типа комплексы Ge^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Следует отметить, что шесть из изученных в работе лигандов были синтезированы впервые.

Центральное место в диссертационном исследовании занимает синтез и исследование строения низковалентных комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb) и комплексов Zn(II), Al(III) и Ti(IV) с моно- и дианионными полидентатными лигандами.

В работе было получено 15 новых комплексов двухвалентных германия, олова и свинца с использованием реакций ароксидеминирования и переаминирования на основе замещенных аминоксифенолов (лиганды ONO- типа) и диэтилентриаминов (лиганды NNN- типа). Важно, что для синтезированных новых "тяжелых аналогов карбенов" в результате проведенных структурных исследований методами ЯМР спектроскопии и РСА было установлено, что они мономерны

растворе. Мономерность комплексов в растворе является существенной характеристикой для возможности использования их в качестве инициаторов полимеризации.

Для синтезированных тетриленов на основе аминокислот была изучена их реакционная способность на примере реакций внедрения по связи C-Br в аллилбромиде, лигандного обмена с карбонилем рения и $AlMe_3$. Проведенные исследования показали, что тетрилены на основе этих лигандов достаточно инертны, что говорит о достижении их высокой стабилизации совокупностью кинетических и термодинамических факторов. В работе была также осуществлена попытка синтеза силиленов, которые, как известно, наименее стабильны среди тяжелых аналогов карбенов. Однако образование силилена на основе аминокислоты при восстановлении соответствующего дибромсилана графитидом калия было доказано только косвенно с помощью анализа структуры продуктов окисления.

Продолжая свой системный подход по синтезу комплексов металлов привлекательных для использования в качестве инициаторов ПРЦ-процесса, Кучук Е.А. синтезировала серию комплексов алюминия, титана и цинка. Комплексы алюминия были получены реакциями ароксидеалкилирования, алкоксидеалкилирования и аминоксидеалкилирования с использованием в качестве исходного соединения триметилалюминия, а также по реакции переалкосилирования алколюатов алюминия. Изучение структурных особенностей одиннадцати новых полученных комплексов показало, что соединения алюминия на основе пиридинсодержащих диспиртов димерны в растворе, тогда как производные алюминия на основе диалкилентриаминов по данным РСА мономерны в твердой фазе.

Возможность использования комплексов титана в качестве инициаторов ПРЦ-процесса в настоящее время изучена в наименьшей степени, что связано, по-видимому, с тем, что изученные до настоящего времени комплексы титана не показали хороших результатов. Поэтому представляло интерес синтезировать неизвестные ранее комплексы Ti(IV) с лигандами ONO-, ONNO-типов и изучить как они проявят себя в качестве инициаторов полимеризации. Здесь следует отметить высокий уровень и тщательность выполненных в работе исследований, что прослеживается во всей работе. Так, при взаимодействии $Ti(OPr^i)_4$ с бипиридинным лигандом ONNO-типа происходит образование смеси нескольких соединений, были оптимизированы условия проведения реакции и получено производное титана с терминальной связью титан кислород, строение которого было доказано данными РСА. Это соединение оказалось первым примером молекулярного титанового алкоксида со связью $Ti=O$.

Следующим типом комплексов привлекательным для исследования в ПРЦ-процессах были комплексы цинка. Среди производных этого металла наиболее эффективными инициаторами каталитической полимеризации с раскрытием цикла являются гетеролептические комплексы, которые помимо лигандного остатка содержат алкильную или амидную группу. В работе были синтезированы новые комплексы цинка такого типа. Оказалось, что при взаимодействии диэтилцинка со стерически затрудненными пиридинсодержащими спиртами образуются ожидаемые гетеролептические комплексы димерной структуры. В то же время аналогичная реакция лигандов с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ привела к образованию в двух случаях из трех бис-лигандных комплексов формулы ZnL_2 . Единственный синтезированный гетеролептический комплекс $[LZnN(SiMe_3)_2]_2$ имеет также димерную структуру (данные РСА).

Выполнив огромную работу по синтезу и изучению структурных свойств комплексов с лигандами NO-, ONO-, ONNO- и NNN-типов, которая в принципе могла быть предметом отдельной диссертационной работы, автор приступила к исследованию их каталитической активности в ПРЦ L-лактида (L-La) и ϵ -капролактона (ϵ -Cl). Было изучено 23 комплекса олова (2+), алюминия, титана и цинка. В целом изученные комплексы в полимеризационных процессах показали активность от умеренной до хорошей. Среди производных олова наиболее перспективными оказались комплексы на основе замещенных диэтилентриаминов, причем более перспективным представляется соединение с менее электронодефицитным центром.

Высокую активность показали все комплексы алюминия на основе пиридинсодержащих диспиртов и диэтилентриаминов, в которых координационное число алюминия не превышает 4. Однако более узкое молекулярно-массовое распределение полидисперсности проявили алюминиевые инициаторы на основе аминокислот. В отличие от родственных соединений алюминия комплексы титана оказались малоактивными инициаторами полимеризации ϵ -Cl в растворе, в то же время в расплаве мономера их активность заметно возрастает. Что касается комплексов цинка, то было изучено четыре разных класса таких производных и было обнаружено,

что комплекс на основе диэтилентриамин, содержащего акцепторные группы при терминальных атомах азота, показывает высокую активность в полимеризации ϵ -Cl даже в отсутствие внешнего нуклеофила.

Говоря о надежности полученных в работе экспериментальных данных, следует подчеркнуть, что синтез проведен на очень хорошем уровне, индивидуальность и структурные характеристики полученных лигандов и комплексов однозначно доказаны методами ЯМР спектроскопии и данными РСА.

Краткий перечень основных полученных результатов, безусловно, говорит об успешном решении основных задач поставленных в диссертационной работе Кучук Е.А. Сделана большая, хорошая и нужная работа с большим теоретическим и практическим потенциалом и у меня имеется лишь несколько замечаний и пожеланий, основное из которых относится к изложению данных по исследованию полимеризации. Раздел посвященный этому изучению изложен кратко и не четко. Возможно из-за того, что очень большое внимание было уделено синтезу комплексов, данные по процессам ПРЦ не удалось изложить более подробно. Не думаю также, что в успешной работе посвященной созданию новых металлосодержащие инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров, первым основным результатом работы является вывод о том, что синтезировано 6 новых лигандов. К замечаниям более формального характера можно отнести наличие небольшого количества опечаток и неточностей в тексте диссертации и автореферата (например, неправильно указано соотношение реагентов в сносках к таблице 1 в автореферате и диссертации; не понятно почему в автореферате, в отличие от диссертации, часть схем названа уравнениями; не удачным является использование римской нумерации соединений в литературном обзоре, что затрудняет чтение этого раздела диссертации).

Говоря о диссертации в целом, она построена по традиционной, классической схеме. Главы «Литературный обзор», «Обсуждение результатов» и «Экспериментальная часть» весьма пропорциональны по объему, диссертация хорошо и аккуратно оформлена, сделанные выводы диссертации четко сформулированы, их новизна и достоверность не вызывают сомнений. 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), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань), Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

В целом, с учетом всего вышесказанного, 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.

Основные результаты исследований подтверждены публикациями в научной печати.

Содержание автореферата диссертации соответствует ее основным положениям.

Доктор химических наук, профессор
гл. научн. сотр. химического факультета МГУ



В. В. Ковалев

14 декабря 2017 г.

