

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета № «75» от «14» июня 2023 г.

О присуждении Манкаеву Бадме Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Эффективные металлосодержащие инициаторы синтеза полиэфиров» по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений принята к защите диссертационным советом протокол № 74а от 10 мая 2023 г.

Соискатель Манкаев Бадма Николаевич родился 16 марта 1992 года. В 2014 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Химия». В 2014 году поступил в очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», и закончил аспирантуру в 2018 году.

Соискатель в настоящее время работает в должности инженера 2-й категории кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертационная работа выполнена в лаборатории физической органической химии (ФОХ) на кафедре органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН Карлов Сергей Сергеевич, и.о. декана химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты;

1. Чвалун Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский институт», главный научный сотрудник.
2. Пискунов Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН «Институт Металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)», заместитель директора по научной работе.
3. Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)», ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 11 работ, из них 11 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в работы 1-8 и 10, опубликованные в соавторстве, является определяющим, а в работах 9 и 11 синтезе вклад автора состоял в синтезе комплексов титана и алюминия, необходимых для изучения их каталитической активности в рамках диссертационной работы:

1. Mankaev, B. N.; Serova, V. A.; Syroeshkin, M. A.; Akyeva, A. Y.; Sobolev, A. V.; Churakov, A. V.; Lermontova, E. K.; Minyaev, M. E.; Oprunenko, Y. F.; Zabalov, M. V.; Zaitsev, K. V.; Zaitseva, G. S.; Karlov, S. S., Synthesis of ONO-Ligated Tetrylenes Based on 2,6-bis(2-Hydroxyphenyl)pyridines: Influence of Ligand Sterics on the Structure of the Products. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2023. – V.26. – No 11. – P. e202200690. IF = 2.551 (Web of Science)

2. Mankaev B. N., Hasanova L. F., Churakov A. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Gallium (iii) complexes based on aminobisphenolate ligands: Extremely high active rop-initiators from well-known and easily accessible compounds. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – V. 23. – P. 15649. IF = 6.208 (Web of Science)

3. Zabalov M. V., Mankaev B. N., Egorov M. P., Karlov S. S. The novel gallium aminobisphenolate initiator of the ring-opening copolymerization of l-lactide and ϵ -caprolactone: A computational study. // *International Journal of Molecular Sciences*. - 2022. – V. 23. – P. 15523. IF = 6.208 (Web of Science)

4. Забалов М. В., Манкаев Б. Н., Егоров М. П., Карлов С. С. Сополимеризация L-лактида и ϵ -капролактона с использованием в качестве инициатора аминобисфенолята алюминия: квантово-химическое исследование. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – V. 72. – P. 602–616. IF = 1.502 (РИНЦ) [Zabalov M. V., Mankaev B. N., Egorov M. P., Karlov S. S. Copolymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone using aluminum aminobisphenolate as an initiator: a quantum chemical study. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – V. 72. – P. 602–616. IF = 1.704 (Web of Science)]

5. Манкаев Б. Н., Агаева М. У., Егоров М. П., Карлов С. С. Комплексы алюминия на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – V. 4. – P. 712–716. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Agaeva M. U., Egorov M. P., Karlov S. S. Aluminum complexes based on 1,10-phenanthroline-containing diols: synthesis and application as initiators of polymerization of ϵ -caprolactone // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V. 71. – P. 712–716. IF = 1.704 (Web of Science)]

6. Манкаев Б. Н., Агаева М. У., Тарасевич Б. Н., Глориозов И. П., Егоров М. П., Карлов С. С. Комплексы титанила на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – V. 2. – P. 330–336. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Agaeva M. U., Tarasevich B. N., Gloriozov I. P., Egorov M. P., Karlov S. S. Titanyl complexes with 1,10-phenanthroline-based diols // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V. 71. – P. 330–336. IF = 1.704 (Web of Science)]

7. Манкаев Б. Н., Зайцев К. В., Зайцева Г. С., Чураков А. В., Егоров М. П., Карлов С. С. Стерически затрудненные тетриленины на основе новых 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов: инициаторы полимеризации ϵ -капролактона. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2019. – V.2. - P. 380–388. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Zaitseva G. S., Churakov A. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Sterically hindered tetrylenes based on new 1,10-phenanthroline-containing diols: initiators for ϵ -

caprolactone polymerization // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – V. 68. – P. 380–388. IF = 1.704 (Web of Science)]

8. Манкаев Б. Н., Зайцев К. В., Тимашова В. С., Зайцева Г. С., Егоров М. П., Карлов С. С. Тетрилены на основе 1,10-фенантролинсодержащего диола: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – V. 3. – P. 542–547. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Timashova V. S., Zaitseva G. S., Egorov M. P., Karlov S. S. Tetrylenes based on 1,10-phenanthroline-containing diol: the synthesis and application as initiators of ϵ -caprolactone polymerization // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V. 67. – P. 542–547. IF = 1.704 (Web of Science)]

9. Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols: Effect of a ligand. // Inorganic Chemistry Communications. – 2016. – V. 67 - P. 1–5. IF = 3.428 (Web of Science)

10. Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Karlov S. S., Egorov M. P., Churakov, A. V. Crystal structure of 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-phenylpyridinium bromide dichloromethane hemisolvate hemihydrate. // Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications. – 2015. - V. 71. - P. 953–954. IF = 0.26 (Web of Science)

11. Зайцев К. В., Кучук Е. А., Манкаев Б. Н., Чураков А. В., Зайцева Г. С., Леменовский Д. А., Карлов С. С. Синтез, структура и каталитическая активность новых комплексов алюминия на основе стерически затрудненных лигандов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – V. 12. – P. 2630–2634. IF = 1.502 (РИНЦ) [Zaitsev K. V., Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Churakov, A. V., Zaitseva G. S., Lemenovskii D. A., Karlov S. S. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum complexes formed with sterically bulky ligands // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – V. 63. – P. 2630–2634. IF = 1.704 (Web of Science)]

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью в области синтеза элементоорганических соединений, катализа полимеризации циклических сложных эфиров, а также имеющимися у них научными публикациями по темам, родственным теме диссертации, и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Впервые получены комплексы Al, Ge(II), Sn(II), Ti на основе замещенных 2,6-ди(гидроксифенил)пиридинов, производные Al и Ti оказались эффективными инициаторами полимеризации циклических сложных эфиров, а один из комплексов алюминия оказался эффективным инициатором сополимеризации L-LA и CL, приводящим к статистическому полимеру в условиях, сравнимых с используемыми в промышленности. Было установлено существенное влияние заместителей в *орто*-положениях к гидрокси-группам в лиганде на природу образующихся комплексов Al, Ge(II), Sn(II), Ti.

- Найдено, что амидные комплексы галлия на основе аминокислот проявляют экстремально высокую активность в полимеризации L-лактида и, особенно, ϵ -капролактона, что позволяет рассматривать производные галлия на основе аминокислот, как перспективные инициаторы
- На основании экспериментальных данных и данных квантово-химических расчетов сформулированы принципы дизайна NOO-типа лигандов галлия и алюминия для использования их в качестве эффективных инициаторов сополимеризации L-LA и ϵ -CL.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- При взаимодействии тетриленов Лапперта и свободных лигандов NOO- и NNOO-типов образуются новые гермилены и станнилены на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов и 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов, причем в случае 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов стерический объем лиганда и размер атома элемента 14 группы определяет структуру получающегося продукта (тетрилен, мономерное производное в степени окисления 4+ или полимер).
- Полученные тетрилены на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов окисляются и восстанавливаются электрохимически в доступной области потенциалов, что было показано методом циклической вольтамперометрии.
- Синтезированные комплексы алюминия на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов и 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов оказались эффективными инициаторами ROP: установлено, что сополимеризация L-лактида и ϵ -капролактона комплексом алюминия на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридина приводит к образованию статистического поли-со(L-LA-стат-CL) в соотношении 1:1.
- Амидные комплексы галлия на основе аминокислотных лигандов, демонстрируют крайне высокую активность в полимеризации ϵ -капролактона - на данный момент наивысшую среди всех исследованных соединений галлия.
- Хлоридные комплексы галлия на основе аминокислот катализируют синтез циклических карбонатов и из диоксида углерода и замещенных оксиранов.
- На основе фенантролинсодержащих диспиртов и 2,6-пиридинсодержащего диспирта получены новые комплексы титана. Установлено, что тип получаемого комплекса титана ($LTi(OAlk)_2$ или $LTi=O$) зависит от структуры лиганда, а именно его дентатности.

На заседании 14.06.2023 года диссертационный совет принял решение присудить Манкаеву Бадме Николаевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» - 6, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 17, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Заместитель председателя совета,
доктор химических наук, профессор
Ученый секретарь совета, к.х.н.

Ненайденко В.Г.
Малошицкая О. А.

