

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Манкаева Бадмы Николаевича
на тему: «Эффективные металлосодержащие инициаторы синтеза
полиэфиров»
по специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений**

Представленная к защите диссертация Манкаева Б.Н. посвящена синтезу и исследованию свойств новых металлоорганических и координационных соединений германия, олова, алюминия, галлия и титана построенных на основе три- и тетрадентатных органических лигандов. Следует отметить, что применение такого типа лигандов в дизайне комплексов металлов является одним из интенсивно развивающихся направлений элементоорганической химии. Применение полидентатных лигандов позволяет в широком интервале варьировать стерические и электронные свойства центрального атома комплексообразователя, которые определяют практически важные свойства конечных соединений. Не маловажным является и влияние периферических групп в лигандах на итоговую растворимость синтезируемых производных. Именно совокупность всех этих важных характеристик открывает возможность использования комплексов весьма распространенных, недорогих и малотоксичных металлов в качестве катализаторов различных химических реакций. Одним из таких процессов является полимеризация циклических эфиров с раскрытием цикла, которая лежит в основе синтеза биodeградируемых полимеров. Другим важным процессом является получение циклических карбонатов по реакции органических эпоксидов с углекислым газом. Эти процессы имеют ключевое значение в развитии современного высокотехнологического общества, поскольку позволяют найти решения для глобальных экологических проблем. Учитывая все вышесказанное считаю, что исследование, целью которого является направленный синтез, исследование геометрии и электронного строения комплексов Al(III), Ga(III), Ge(II), Sn(II) и Ti(IV) с три- и тетрадентатными лигандами ONO и ONNO типов, а также оценка их каталитической активности

в процессах гомо- и со-полимеризации L-, рац-лактида и ϵ -капролактона является безусловно **актуальным**.

Диссертация построена в классическом стиле, изложена на 195 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка литературы, насчитывающего 270 ссылок. Работа включает 16 таблиц, 52 схемы и 49 рисунков.

Во **введении** дается обоснование актуальности выбранной для исследования тематики. Во второй главе приведён анализ литературных данных об известных на данный момент биополимерах и инициаторах полимеризации, позволяющих получать полимеры данного типа. При этом особое внимание уделяется соединениям олова и галлия, способным выступать в роли катализаторов полимеризации циклических эфиров с раскрытием цикла. **Четвертая** глава содержит данные об объектах и методах исследования, приводятся синтетические методики и результаты химического и физико-химического анализа новых органических лигандов и комплексов металлов на их основе.

Научная новизна рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных по результатам исследований, описанных в третьей главе работы.

В **главе 3** сообщается о разработанных методиках синтеза новых три- и тетрадентатных лигандов. На основе их протонированных лигандов по реакции с тетриленами Лапперта синтезирована серия стабильных гермиленов и станниленов, имеющих как мономерное, так и димерное строение. Состав, строение и электронные свойства полученных соединений изучены набором физико-химических методов анализа, включая спектральные, рентгеноструктурные, электрохимические и теоретические подходы. Получены алкильные и хлоридные производные алюминия. Для соединений этого металла на основе тетрадентатных лигандов установлено мономерное строение в растворе методом ЯМР-спектроскопии. Установлены

закономерности строения и устойчивости новых амидных и хлоридных комплексов галлия на основе аминокислотных лигандов. Показано, что структура полидентатного лиганда определяет конечное строение соединений титана в ходе реакции переалкоксилирования $Ti(OR)_4$ с ONO- к ONNO- лигандами. При этом переход к тетрадентатным органическим лигандам сопровождается формированием производных титанила. Каталитические тесты, выполненные для синтезированных в работе соединений, подтвердили, что 15 комплексов проявляют активность в процессах гомо- и сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона с удовлетворительными характеристиками. Было установлено, что наиболее активными среди изученного ряда соединений являются комплексы галлия, а соединения алюминия на основе пиридинсодержащих фенолов, в силу сопоставимой каталитической активности по отношению к L-LA и ϵ -CL, способны приводить к образованию статистического сополимера в соотношении полилактид : поликапролактон = 1:1. Продемонстрировано, что возрастание Льюисовой кислотности соединений алюминия и галлия приводит к усилению их каталитических свойств в реакциях синтеза циклических органических карбонатов.

Положения, выносимых на защиту, научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации полностью обоснованы.

Достоверность полученных в работе результатов определяется набором независимых физико-химических методов исследования, которые были использованы автором при выполнении работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах, доложены на представительных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Содержания оппонируемой диссертации соответствует специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений, а именно следующим ее направлениям: синтез, выделение и очистка новых соединений; разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; выявление закономерностей типа «структура – свойство»; выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Диссертация Манкаева Б.Н. является научно-квалификационной работой, которая, на основании выполненных автором исследований, внесла значимый вклад в развитие современных представлений о методах синтеза координационных и металлоорганических соединений элементов 4, 13 и 14 групп, способных выступать в качестве эффективных катализаторов в процессах гомо- и со-полимеризации циклических эфиров, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области химии элементоорганических соединений.

По работе есть ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее хорошее впечатление от исследования:

- 1) Пункты 4 и 5 раздела «Научная новизна» в их представленной формулировке вряд ли заслуживают внимания, поскольку не содержат конкретных научных результатов.
- 2) Материалу, представленному в литературном обзоре, в ряде случаев не хватает критического или аналитического обсуждения. Так, например, приводятся большие таблицы со значениями химических сдвигов ^{119}Sn ЯМР, однако тенденции и границы изменения этого параметра в зависимости от координационного окружения атома металла практически не обсуждаются.
- 3) При анализе структурных характеристик станниленов автор оперирует значениями валентных углов гетероатом-олово-гетероатом для оценки степени гибридизации атомных орбиталей олова. На мой взгляд более корректно было бы сравнивать сумму трех

таких углов с величиной 270° , поскольку значение одного взятого угла в хелатном цикле может определяться не только конфигурацией атомных орбиталей металла, но и строением органического фрагмента.

- 4) При описании электрохимических свойств изучаемых тетриленов диссертанту следовало бы привести предполагаемые схемы окислительно-восстановительных реакций и сопроводить анализом граничных орбиталей. Возможно, это позволило бы объяснить неожиданно более легкое окисление станниленов чем гермиленов. Дело в том, что одноэлектронный характер наблюдаемых редокс-переходов может указывать на лиганд-центрированные реакции, а не превращения типа E(II) – E(IV).
- 5) Части диссертации, касающиеся исследования каталитических процессов, значительно выиграли бы в информативности, если бы автор активно сравнивал наблюдаемые каталитические характеристики не только между своими же соединениями, но и с лучшими представителями среди соединений других типов, включая принципиально другие лигандные системы и металлы.
- 6) Диссертация написана и оформлена достаточно аккуратно, однако автору не удалось избежать целого ряда неточных, неудачных и некорректных фраз.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности **1.4.8. - Химия элементоорганических соединений** (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена

согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Манкаев Бадма Николаевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.8. - Химия элементоорганических соединений.**

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской
академии наук

ПИСКУНОВ Александр Владимирович

01.06.2023

Контактные данные:

тел.: +7(831)4627709, e-mail: pial@iomc.ras.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

603137, Нижегородская область г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской
академии наук
Тел.: +7(831)4627709; e-mail: office@iomc.ras.ru

Подпись сотрудника ИМХ РАН
А.В. Пискунова удостоверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН, в

К.Г. Шальнова
01.06.2023