

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации 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**

В настоящее время, в связи с быстрым ростом производства традиционных синтетических полимеров ввиду их химической инертности возникает ряд проблем, которые связаны как с истощением ископаемых ресурсов, так и с загрязнением окружающей среды. Пагубное воздействие на окружающую среду и проблемы техногенных отходов такого масштаба определило огромный интерес к разработке биоразлагаемых материалов, многие из которых получают из возобновляемых источников сырья. Важным направлением является улучшение характеристик получаемых биоразлагаемых полимеров путем их контролируемого синтеза, что расширяет последующие области применения, не только в качестве упаковочных материалов, но и в медицине, например, в виде шовного материала, скаффолдов для тканевой инженерии, в фармацевтике для использования в препаратах пролонгированного действия.

Биоразлагаемые полиэферы, такие как поли-ε-капролактон (PCL), полилактид (PLA), полигликолид и их сополимеры получают преимущественно полимеризацией с раскрытием цикла (ROP) циклических сложных эфиров в присутствии инициаторов на основе комплексов металлов. Используемые в промышленности инициаторы помимо ряда достоинств, таких как стабильность и дешевизна, имеют определенные недостатки: например, токсичность, высокие температуры в технологических процессах, высокие значения полидисперсности получаемых полимеров. Представленная диссертационная работа Манкаева Б.Н. направлена на решение проблемы поиска новых стабильных в условиях промышленного применения инициаторов на основе комплексов нетоксичных металлов, которые позволяют получать PCL и PLA контролируемым образом при низких температурах с высокой активностью и поэтому, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа Манкаева Б. Н. написана традиционно и состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 195 страницах текста и включает 49 рисунков, 52 схемы, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 270 наименований.

Во введении сформулированы актуальность темы, цель работы, которая заключается в синтезе на основе дианионных три- и тетраденатных лигандов новых комплексов алюминия, галлия, титана и низковалентных производных германия и

олова, стабилизированных внутримолекулярным взаимодействием азот–элемент; поиске корреляций «структура комплекса» : «полезное свойство»; изучении каталитической активности полученных соединений в ROP, в том числе в сополимеризации экспериментально и методами квантовой химии.

В обзоре литературы приведена информация об изучении трехкоординированных станниленов физико-химическими методами (ЯМР ^{119}Sn , PCA, Мёссбауэровская спектроскопия), при этом установлена обратимая взаимосвязь между этими методами в изучении строения станниленов; а также по методам синтеза и строения комплексов галлия, их применения в ROP лактида (L, D, рац-LA), ϵ -CL и в сополимеризации этих мономеров.

В третьей главе представлены результаты работы и их обсуждение. Структура третьей главы (обсуждение результатов) состоит из четырех разделов, посвященных синтезу лигандов, комплексов германия, олова, алюминия, галлия и титана, исследованию строения полученных комплексов металлов, изучению электрохимических свойств тетриленов, а также исследованию полимеризационной активности синтезированных комплексов в гомополимеризации и сополимеризации L-LA и CL.

Следует отметить системный подход и последовательно выстроенную структуру диссертационной работы, в которой решение каждой конкретной задачи направлено на достижение общей цели работы. В диссертационной работе Манкаева Б. Н. был осуществлен синтез 3-х и 4-х-дентатных лигандов ONO- и ONNO-типов, ковалентно связывающиеся с атомом металла(металлоида) с образованием двух связей M–O, которые в дальнейшем были использованы для синтеза новых комплексов металлов германия, олова, алюминия, галлия и титана. Автором подробно охарактеризовано строение полученных соединений в растворе и в твердом виде методами ЯМР-спектроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии, УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, PCA, а также изучена полимеризация циклических сложных эфиров с фиксацией параметров реакций и определения характеристик получаемых полимеров методом гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии, проведены квантово-химические расчеты сополимеризации методом функционала плотности.

Важным достоинством представленной диссертационной работы является ее практическая значимость, а именно:

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 гидроксигруппам в лиганде на природу образующихся комплексов Al, Ge(II), Sn(II), Ti;

найденно, 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 полимеризации;

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.

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

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Достигнутая молекулярная масса синтезированных полимеров недостаточно высока для их широкого применения, а индекс полидисперсности зачастую слишком высок. Отчасти это может связано с тем, что автор использовал корректирующий коэффициент для средних значений молекулярной массы, определенной методом ГПХ. Такой подход может вводить в заблуждение относительно достигнутых значений молекулярной массы, достаточно было указать на использование полистирольных стандартов при проведении анализа.

2. Наиболее приемлемым в промышленности методом синтеза полилактида является полимеризация в массе, возможность которой, к сожалению, не была продемонстрирована в диссертации. В дальнейшем развитии работы хотелось бы увидеть соответствующие эксперименты.

3. В качестве пожелания, больше внимания следует уделить исследованию кинетики гомо- и сополимеризации лактида и ϵ -капролактона. Полученные закономерности могли бы помочь в установлении причин изменяющейся активности инициатора по отношению к различным мономерам, в том числе в процессе сополимеризации.

4. Важным вопросом является судьба инициатора после проведения синтеза. Требуется ли очистка полимера от инициатора и как она может быть реализована после синтеза полимеров в массе?

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, член-корреспондент РАН
главный научный сотрудник Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий

Федерального государственного бюджетного учреждения Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Чвалун Сергей Николаевич

«2» июня 2023г.

Контактные данные:

тел.: +7 (916) 610-2908, e-mail: s-chvalun@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.19. – Физика и механика полимеров

Адрес места работы:

123098, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт»

Подлинность подписи д.х.н., пр

спондента Чвалуна С.Н.

удостоверяю:

Главный ученый секретарь

НИЦ «Курчатовский институт»

_____ Борисов К.Е.

«5» июня 2023 г.