

**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 элементорганических соединений**

Производство биопластиков является одной из важных задач развития химической промышленности и обеспечения технологической независимости нашей страны. Очевидно, что полностью решить эту задачу без создания новых, высокоэффективных катализаторов для полимеризации таких мономеров как молочная кислота, L-лактид, ε-капролактон не представляется возможным. Важнейшим этапом решения указанной задачи является направленный научный поиск катализаторов, а именно: синтез новых комплексов, изучение их физико-химических свойств, проявляемой ими активности в каталитических процессах, в особенности тех, которые приводят к получению полимеров стереорегулярного строения. Поскольку одни из наиболее распространенных коммерческих каталитических систем основаны на соединениях олова (хлориды и их комплексы, тетрафенилолово, дибутилдилауринат олова и т.д.), логичным является намерение диссертанта вести исследования в направлении получения комплексов с аналогичной структурой. К таким аналогам можно причислить комплексы элементов 13-й и 14-й группы периодической системы, характеризующихся относительно небольшим ионным радиусом. Исходя из изложенного, *актуальность* темы диссертации Б.Н. Манкаева обусловлена ее направленностью на решение задачи создания новых катализаторов полимеризации, используя методы современной органической и металлоорганической химии и разработанные на их основе синтетические подходы. *Научная новизна* основных положений, выносимых на защиту, заключается в синтезе новых лигандов с регулируемой степенью стерических затруднений на основе аминокислот, пиридинсодержащих диспиртов и дифенолов, ONO и ONNO-

координирующих лигандов; синтезе новых комплексов Ge(II), Sn(II), Ga(III) и Ti(IV) моно- и полиядерной структуры, изучении их физико-химических свойств и электронного строения, исследовании их каталитической активности. Немаловажной составляющей научной новизны является и авторский анализ полученного материала, включая попытки увязать данные, описывающие строение синтезированных комплексов, с данными о каталитической активности. Таким образом, основные положения, выносимые на защиту, обоснованы результатами проведенных физико-химических исследований, квантово-химических расчетов и данными, полученными при использовании некоторых синтезированных соединений в полимеризации L-лактида,  $\epsilon$ -капролактона и их сополимеризации.

Структуру диссертации можно охарактеризовать как традиционную (введение, четыре содержательные главы, заключение и список литературы). Текст диссертационного исследования изложен на 195 страницах и содержит большое число иллюстративного (56 рисунков и 52 схемы) и информационного материала в табличной форме (16 таблиц). Дополнительно в разделе 4 (экспериментальная часть) приведены данные некоторых физико-химических методов для синтезированных соединений (прежде всего элементного анализа) и их структурные формулы. В целом текст диссертации легко читается, а его содержание является вполне доступным для химиков, не являющихся специалистами в области химии элементоорганических соединений. Определенное удивление вызывают разве что некоторые цветные рисунки невысокого разрешения (например, рис. 28).

По тексту диссертации сформулирован ряд замечаний. В данном отзыве эти замечания разделены на принципиальные и несущественные.

В качестве наиболее принципиальных замечаний указаны следующие:

1. Объем текста достаточно большой, имеются и применяются сокращения. Однако списка сокращений в диссертации нет, что несколько препятствует усвоению материала.



2. Избыточность в приведении данных рентгеноструктурных исследований. В подписях к рисункам с изображением структур, изученных с помощью рентгенодифракционных данных, приводится много значений длин связей и валентных углов, которые в тексте не обсуждаются.

3. Отсутствие единой нумерации рисунков и схем. В литературном обзоре они пронумерованы римскими цифрами, а в остальных главах – арабскими.

4. В диссертации содержатся данные большого числа физико-химических методов, полученных, по-видимому, на разном оборудовании и в разных организациях. Поэтому в формулировке авторского вклада следует уточнить, какие спектральные эксперименты были выполнены автором (в тексте упомянуты ЯМР, ИК и УФ-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, масс-спектроскопия). В автореферате сказано, что личный вклад автора состоял в «...проведении синтетических и спектральных экспериментов». Вместе с этим в диссертации указано особым образом (стр. 121), что масс-спектры электронного удара зарегистрированы в ИОХ РАН.

5. В диссертации приведено большое количество результатов квантовохимических расчетов. Исходя из этого можно утверждать, что квантовохимические расчеты имеют принципиальное значение для обоснования выводов работы. Но вместе с этим все расчеты проведены с использованием программы Prigoda и функционала PBE (базисный набор TZ2P, хотя далее по тексту упомянуты и некоторые другие базисные наборы). Выбранная программа и реализованный в ней теоретический подход в первое десятилетие текущего века характеризовались высокой эффективностью, что позволяло конкурировать с аналогичными коммерческими программами и проводить расчеты большого числа различных систем, в том числе и весьма сложных. В период выполнения данной работы к безусловным достоинствам выбранного теоретического подхода можно отнести разве что невысокие вычислительные затраты (хотя многие современные методы, такие как B97-3с могут быть эффективнее с этой точки зрения). Кроме этого, программа Природа-04 является не самой новой версией данной программы, существуют

и более новые и совершенные. В остальном, такая схема расчетов заслуживает критики. Например, «чистые» функционалы PBE могут не самым удачным образом воспроизводить энергии НВМО и НЗМО (а эти величины в диссертации обсуждаются). Таким образом, выбор подхода для проведения квантовохимических расчетов следовало бы обосновать более тщательным образом, особенно в случае барьеров реакций.

Несмотря на доступность материала для восприятия, в тексте присутствует довольно большое число неудачных выражений, что может привести к определенному непониманию. Присутствует в тексте и довольно большое количество опечаток. Использование некоторых параметров должным образом не объяснено, в некоторых случаях отсутствуют ссылки.

В качестве несущественных замечаний приведены следующие:

Стр. 60. Зачем использовать величину  $d$ ? В тексте она нигде более не использована.

Стр. 67, внизу страницы. «Связные расстояния вокруг атома металла» или «расстояние связи». Наверное, имеется ввиду межатомное расстояние, соответствующее связям?

Стр. 68, вверху страницы. «переход от комплекса олова(IV) 40 к комплексу германия(IV) 37 сопровождается общим сокращением длин всех связей в координационном окружении атома германия». Что под этим подразумевает автор?

Стр. 75. «Стоит отметить, что в схожих ароматических соединениях олова(II), где его атомы координированы двумя атомами кислорода, например, семейства фенилендиоксиолова(II) [162].» Либо предложение не закончено, либо неправильно поставлены предлоги.

Стр. 79. «Димеризация осуществляется за счет образования координационной связи атома алюминия с атомом кислорода второй мономерной ячейки, причем обе метильные группы расположены по одну сторону от четырехчленного цикла (цис-изомер).» Что имеется ввиду под «мономерной ячейкой»? А где первая?



Стр. 81. «хорошо сравнимы»

Стр. 86, внизу страницы. «неупорядочена по двум положениям с заполнением 64/36». Имеется ввиду разупорядочение по двум позициям с величиной заселенности позиций?

Стр. 87. «Структура 83' представляет собой мономерную структуру».

Стр. 91. «часто выделяют два интермедиата типа I1b, различающихся углом поворота заместителей вокруг связи М—О, расположенной вне циклов [190; 195; 196; 197].» Это определенный торсионный угол или это угол с каким-либо из атомов, который непосредственно связан с атомами, образующими связь М—О? Следовало бы привести поясняющую схему!

Стр. 91. «Превращения друг в друга в группе интермедиатов I1a, I1b и I1c и аналогично в группе I3a, I3b и I3c происходят без образования переходных состояний, т.е. без барьеров.» Следует пояснить, почему это так. Дело, возможно, в том, что это процесс образования координационной связи?

Стр. 95. «Расчитанные в настоящей статье активационные барьеры экваториального пути реакции лежат в среднем диапазоне значений для ранее изученных в литературе инициаторов. » В этом месте следовало бы указать, что это за средний диапазон значений и привести соответствующие цифры со ссылкой. Тогда следующее предложение будет звучать менее загадочно.

Стр. 123. Упомянутый функционал PBE32 скорее всего является опечаткой (иначе следует привести ссылку).

Объем диссертационного исследования с точки зрения нового материала является очень большим и поэтому наличие определенных «шероховатостей» в ряде формулировок и подходов не умаляет значения выполненных исследований. Результаты проведенных исследований, уровень их интерпретации и анализа не позволяют сомневаться в обоснованности и научной состоятельности сделанных выводов.

Таким образом, несмотря на выдвинутые замечания, диссертация Манкаева Бадмы Николаевича, «Эффективные металлосодержащие инициаторы синтеза полиэфиров», является самостоятельной завершенной

научно-квалификационной работой, в которой проведено систематическое исследование ряда комплексов Ge(II), Sn(II), Al(III), Ga(III) и Ti(IV) с помощью нового синтетического подхода и комбинации физико-химических методов и квантовохимических расчетов. Публикации, в которых описаны результаты работы, соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации, а их общее количество в журналах, индексируемых в основных научно-информационных базах данных, составило 16, что намного превышает количество, необходимое для принятия работы к защите.

Основываясь на вышеизложенном, 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, профессор РАН  
в.н.с. лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук ИНЭОС РАН

Корлюков Александр Александрович

Дата подписания:

01.06.2023

Под  
Член  
К.Х.Н.

оба с...

с РТИ.

Завсего.  
01.06.2023 г.

Контактные данные:

тел.: +7(499) 135-92-02, e-mail: [alex@ineos.ac.ru](mailto:alex@ineos.ac.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.08 – «Химия элементоорганических  
соединений»

Адрес места работы:

119334 Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1