

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
КУЗНЕЦОВА Василия Алексеевича
«Синтез циклических сложных эфиров и биоабсорбируемых полимеров на их
основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертация Кузнецова Василия Алексеевича посвящена интересной и актуальной проблеме как органической химии, так и медицины – синтезу лактонов и циклических карбонатов, являющихся мономерами для получения медицинских биоабсорбируемых полимеров. Синтетические биоабсорбируемые полимеры представляют собой основу регенеративной медицины в обозримом будущем. Исследованные в диссертации циклические сложные эфиры являются одними из наиболее ценных мономеров, которые позволяют получать полимеры с варьированием физико-механических характеристик в широком диапазоне и изготавливать все виды хирургических изделий. Выполнение работ в данном направлении является весьма перспективным, а актуальность предлагаемого для рецензии диссертационного исследования сомнений не вызывает.

Диссертационная работа Кузнецова В.А. написана на 156 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, посвященного методам синтеза ϵ -капролактона, *n*-диоксанона, триметиленкарбоната и их полимеризации, обсуждения результатов собственного исследования, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 169 наименований.

В диссертации Кузнецова Василия Алексеевича изложению результатов собственного исследования предшествует подробный литературный обзор. Необходимо отметить, что литературный обзор написан достаточно подробно и после его прочтения возникает полное представление о разрабатываемой диссертантом тематике.

Во второй главе диссертант приводит результаты собственного исследования по нескольким направлениям, которые позволяют получить желаемые результаты. Это, прежде всего, разработка методов синтеза мономеров:

- Окисление циклогексанона различными окислителями при гетерогенном и гомогенном катализе в рамках синтеза ϵ -капролактона;
- Каталитическое дегидрирование диэтиленгликоля, получение и дегидратация β -гидроксиэтоксикусусной кислоты в рамках синтеза *n*-диоксанона;
- Карбонилирование диолов карбамидом, переэтерификация алкоксидов Ti, Sn, Zr карбонатами в рамках синтеза триметиленкарбоната.

Очень важно то, что все разработанные диссертантом подходы к получению мономеров реализуемы на базе российского сырья.

Также диссертант изучил влияние состава иницирующей системы и строения инициатора полимеризации на синтез гомополимеров полученных циклических сложных эфиров, а также провел успешную апробацию синтезированных полимеров при получении образцов медицинских изделий на их основе. Таким образом, была достигнута цель работы.

Рецензируемая диссертационная работа представляет комплексное исследование широкой проблемы и включает синтез, спектральные исследования и изуче-

ние реакционной способности органических соединений. Кузнецов Василий Алексеевич выполнил большой объем экспериментальных исследований и получил новые и интересные данные, которые свидетельствуют о большом научном значении, новизне исследования и высокой практической значимости проделанной работы.

Василий Алексеевич разработал принципиально новый подход осуществления синтеза циклических карбонатов карбоксилированием диолов карбамидом путем проведения реакции в среде ионной жидкости, определил, что наиболее легко образование алкиленкарбонатов протекает для вицинальных диолов, и установил влияние состава ионной жидкости на протекание реакции. Диссертант выявил влияние природы металла и строения заместителей в реакции переэтерификации алкоксидов $Ti(IV)$, $Zr(IV)$ и $Sn(IV)$ алкиленкарбонатами. Также В. А. Кузнецов установил возможность использования поликарбоната в качестве карбоксилирующего агента и регенерации из продуктов реакции бисфенола А.

Диссертант провел комплексное исследование окисления циклогексанона по реакции Байера-Виллигера в различных средах с использованием широкого ряда окислителей, выявил оптимальные реагенты и условия для получения ϵ -капролактона с высокими выходом и чистотой, установил, что в случае окисления гидроперитом в среде фторированных растворителей необходимо выделение мочевины из реакционной среды, а в случае окисления монопероксофталатом натрия реакция может протекать при комнатной температуре в водной среде с выходом лактона, близким к количественному.

Василием Алексеевичем разработан новый метод получения *n*-диоксанона высокой степени чистоты, выполнено систематическое исследование его полимеризации в присутствии инициаторов на основе $Sn(II)$ и (IV) , $Y(III)$, $Zr(IV)$ и $Hf(IV)$, показана возможность использования оксиранов в иницирующей системе полимеризации, предложен метод получения поли-*n*-диоксанона высокой молекулярной массы.

Кузнецовым В.А. подробно изучена полимеризация ϵ -капролактона и триметиленкарбоната, иницируемая соединениями олова, предложены сольватные хлорокомплексы $Sn(II)$ и (IV) с 1,4-диоксаном и 1,2-диметоксиэтаном в качестве инициаторов полимеризации, показана их высокая активность

На основании разработанных методов синтеза циклических сложных эфиров и их полимеров Кузнецовым В. А. получены биоабсорбируемые полимерные материалы, из которых изготовлены образцы медицинских изделий.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Предложенные методы получения биополимеров не предполагают очистку их от следов инициатора. С этим связаны следующие вопросы: насколько допустимо использование соединений олова при синтезе хирургических материалов, каковы нормы по содержанию галогенидов в биополимерах, и проводилась ли оценка содержания олова и хлора в изготовленных образцах изделий?
2. В качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона и триметиленкарбоната диссертант предлагает хлоридные комплексы олова. Это новые инициаторы для данных процессов? Можно ли предположить, почему ранее эти соединения олова не были описаны в качестве инициаторов полимеризации? Неужели в

мире исследователи сразу стали работать с октаноатом олова, не испытав хлорид?

3. На стр. 21 диссертации при анализе литературных данных приводится схема 1.3, которая никак в тексте не обсуждается. Там же упоминается восьмичленный интермедиат (схема 1.2), который способствует протеканию реакции, но не объяснено, каким образом. Читателю предлагается самостоятельно изучить это, прочитав ссылку [69]. К сожалению, данная информация в ссылке [69] отсутствует, она есть в ссылке [70]. Данной проблемы можно было бы избежать, уделив несколько предложений более подробному обсуждению схем 1.2 и 1.3.
4. В экспериментальной части работы описано окисление циклогексанона монопероксофталатом натрия (стр. 116). Реакция проводится в смеси воды и этилацетата, затем этилацетат отгоняют, а органические продукты экстрагируют хлористым метиленом. В автореферате описывается экстракция хлороформом. В связи с этим возникло два вопроса. Во-первых, какой же все-таки растворитель использовали? И, во-вторых, зачем? Почему не проводили разделение слоев после реакции, не отгоняя этилацетат? Тогда продукты были бы в этилацетате. Таким образом, можно было бы избежать использования дополнительного растворителя и уменьшить количество технологических стадий. Если такая обработка смеси связана с необходимостью удаления фталевой кислоты, то ее можно было бы отмыть из этилацетата водным раствором гидрокарбоната натрия. Возможно, это помогло бы избежать потери почти четвертой части продукта на стадии выделения.
5. Работа не только грамотно выполнена, но и аккуратно написана, количество опечаток и терминологических неточностей невелико, однако совсем избежать их не удалось:
 - На стр. 92 диссертации после рисунка 2.9 следует рисунок 2.8, а не 2.10, что приводит и к дальнейшей путанице в нумерации. Также проблемы с нумерацией имеются в списке литературы в автореферате (номера 9 и 10 идут перед номером 6);
 - При написании символа металла с указанием степени окисления римскими цифрами пробел между символом металла и степенью окисления не ставится (например, следует писать Sn(II), а не Sn (II));
 - Первичный спирт, содержащий цепочку из 12 атомов углерода, следует называть додекан-1-ол. Названия додеканол-1 и *n*-додеканол допустимы как тривиальные, а вот *n*-додеканол-1 содержит лишний дескриптор (стр. 89, 94, 96, 98, 100);
 - Реакция Байера-Виллигера в работе 8 раз названа правильно, но трижды – с опечаткой («Байера-Виллегера»)

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Кузнецова В. А. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 7 статей, в том числе 5 в журналах Перечня ВАК, материалы 12 докладов на Международных и Всероссийских конференциях, получено 2 патента РФ. Печатные работы и автореферат полностью от-

ражают содержание диссертации. Результаты и выводы данной работы логичны и обоснованы.

Диссертация Кузнецова В. А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложено решение задачи, имеющей существенное значение для изучения реакций окисления углеводородов, а также научно обоснованное технологическое решение, имеющее важное экономическое значение для производства медицинских материалов.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Кузнецова Василия Алексеевича «Синтез циклических сложных эфиров и биоабсорбируемых полимеров на их основе» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а ее автор, Кузнецов Василий Алексеевич, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Профессор кафедры физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета,
доктор химических наук



Боярский Вадим Павлович

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26. Институт химии СПбГУ.

vadim.boyerskiy@chem.spbu.ru
Тел. +7 921 915 42 84

Подпись проф. В. П. Болрского заверяю:
Директор Института химии Санкт-Петербургского
государственного университета
доктор химических наук профессор



Балова И. А.

10.09.2014