

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Кузнецова Василия Алексеевича «Синтез циклических сложных эфиров и биоабсорбируемых полимеров на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Диссертация Кузнецова Василия Алексеевича посвящена одной из важных тем органической химии – синтезу мономеров биоабсорбируемых полимеров, являющихся основой современных и перспективных медицинских материалов. Тема диссертации связана с разработкой новых удобных и безопасных методов синтеза таких широко используемых мономеров как ϵ -капролактон, *n*-диоксанон и триметиленкарбонат. Нужно отметить, что материалы на их основе в настоящее время сильно востребованы как в производственных, так и в исследовательских учреждениях. Сложность синтеза и высокая себестоимость указанных мономеров и полимеров на их основе являются основными ограничивающими факторами их распространения. Таким образом, актуальность настоящей работы не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Кузнецова В.А. изложена на 156 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 169 наименований, содержит 13 рисунков, 26 схем и 16 таблиц.

Написанный литературный обзор полностью освещает известные методы синтеза перечисленных мономеров, известные инициаторы и методы их полимеризации. Тщательный анализ литературных данных позволил автору сделать принципиальный вывод об отсутствии удобных методов синтеза ϵ -капролактона, *n*-диоксанона и триметиленкарбоната, а также дешёвых и одновременно высокоэффективных инициаторов их полимеризации. Литературный обзор написан простым и доходчивым языком, позволяет судить о развитии науки в данной области и о месте в ней настоящей диссертации.

В первой части обсуждения результатов диссертант представил результаты исследования синтеза ϵ -капролактона по реакции Байера-Виллигера. Автором детально проанализировано влияние природы окислителя, состава реакционной среды и катализатора при гетерогенном катализе на конверсию циклогексанона и селективность окисления. В результате исследования Кузнецовым В.А. предложен новый селективный метод окисления циклогексанона при комнатной температуре в водной среде с высоким выходом ϵ -капролактона.

Вторая часть обсуждения результатов посвящена синтезу *n*-диоксанона и включает в себя исследование каталитического дегидрирования диэтиленгликоля в присутствии ряда модифицированных силикагелей, а также синтеза, дегидратации и циклизации β -гидроксиэтоксиксусной кислоты. Автором установлено, что все методы синтеза приводят к получению загрязнённого продукта, содержащего гликоли и олигомерные примеси, которые не могут быть полностью удалены ректификацией. В качестве решения данной проблемы в работе предложен новый метод очистки *n*-диоксанона через стадию синтеза соли β -гидроксиэтоксиксусной кислоты, позволяющий получить целевой мономер высокой степени чистоты из любой исходной смеси. Кроме того, в работе показана возможность совмещения разработанного метода с процессом синтеза *n*-диоксанона из этиленгликоля.

Третья часть посвящена разработке метода синтеза триметиленкарбоната. С этой целью автором предложен и исследован новый метод синтеза алкиленкарбонатов в среде ионной жидкости реакцией диолов с карбамидом. В результате подробного

исследования процесса для ряда диолов C_2-C_4 диссертантом сделаны выводы о наиболее лёгком протекании реакции для вицинальных гликолей и увеличении выхода карбоната с увеличением числа заместителей. На основе данных выводов автор пришёл к заключению о необходимости использования в качестве карбоксилирующего агента диалкилкарбонатов, для которых им предложен новый бесфосгенный метод синтеза перэтерификацией алкоксидов металлов алкиленкарбонатами. Детальное исследование влияния реагентов и условий на протекание реакции позволило довести выход диалкилкарбонатов до 96% и триметиленкарбоната до 80% после их перэтерификации 1,3-пропандиолом. Образование в качестве побочных продуктов реакции производных алкоксидов металлов, которые могут быть использованы для дальнейшего элементоорганического синтеза, и возможность использования в качестве исходного реагента промышленных отходов поликарбоната с регенерацией бисфенола являются реальными преимуществами предложенного метода.

Последние две части обсуждения результатов посвящены синтезу и исследованию иницирующих систем гомополимеризации синтезированных мономеров и изготовлению образцов медицинских изделий. Диссертантом впервые исследованы сольватные хлорокомплексы Sn(II) и (IV) с 1,4-диоксаном и 1,2-диметоксиэтаном в качестве инициаторов полимеризации синтезированных циклических сложных эфиров и показана их высокая активность. Подробно исследована полимеризация *n*-диоксанона в присутствии широкого ряда инициаторов на основе Sn(II) и (IV), Y(III), Zr(IV), Hf(IV), изучено влияние условий реакции и впервые предложено использование оксиранов в качестве соинициаторов. Результаты проведённых исследований позволили диссертанту получить образцы медицинских изделий на основе полученных им материалов и тем самым достичь поставленной цели работы.

Таким образом, рецензируемая диссертация представляет собой законченное комплексное исследование, охватывающее широкий спектр научных проблем. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком научном уровне с применением разнообразных физико-химических и аналитических методов исследования, позволивших однозначно установить строение всех полученных соединений. Полученные результаты представляют собой новые данные, несомненно представляющие высокое научное значение и имеющие широкий практический аспект.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы:

1. Насколько допустимо использование соединений олова, а равно как и других биогенных металлов при синтезе хирургических материалов? Проводилась ли оценка содержания олова и других использованных в качестве катализаторов металлов в изготовленных образцах изделий?

2. Какова погрешность определения молекулярных масс полимеров методом ЯМР 1H ? Каковы ограничения данного метода?

По работе можно отметить некоторые недочеты.

1. Неясна полнота литературного обзора. Приведены многочисленные примеры и литературные источники, но не совсем понятно, охватывает ли цитирование все известные способы синтеза описываемых соединений? Проводился ли машинный поиск описываемых структур и реакций?
2. Не четко определены критерии выбора конкретных катализаторов, например, при окислении циклогексанона перекисью водорода, при полимеризации капролактона и т.д.
3. Была ли проведена оптимизация методик синтеза целевых продуктов? Данные по конверсии и по выходу целевых продуктов в ряде случаев далеки от идеальных, насколько детально изучены условия их проведения? Чем обусловлен выбор конкретных условий – температур, времени проведения, использованных количеств катализаторов и т.п.?

4. Можно ли каким-либо образом по результатам проделанной работы сделать выводы о механизмах протекающих реакций и деталях реакционной способности? Есть ли возможность что-то добавить или уточнить известные и описанные механизмы и схемы реакций?

В работе, как и в автореферате, имеются опечатки, ошибки в нумерации рисунков, в нумерации списка публикаций.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не уменьшают достоинства и значимость диссертационной работы, в целом имеющей очень высокий уровень изложения и оформления. Схемы синтеза наглядны, предполагаемые механизмы образования синтезированных соединений логичны, аргументированы и сомнений не вызывают. Представленная диссертация является полноценной законченной научной работой.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в виде 5 статей в журналах Перечня ВАК и 11 материалов Международных и Всероссийских конференций, получено 2 патента РФ. Практическая значимость полученных результатов подтверждена актом внедрения. Содержание публикаций и автореферата полностью отражает текст диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Кузнецова Василия Алексеевича «Синтез циклических сложных эфиров и биоабсорбируемых полимеров на их основе» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне, которое вносит значительный вклад в изучение реакций синтеза органических карбонатов и окисления углеводов. Выводы диссертации логичны, убедительно аргументированы и сомнений не вызывают. Считаю, что по своей актуальности, научному значению и практической значимости рецензируемая диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утверждённым постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (пункты 9-14), а ее автор, Кузнецов Василий Алексеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Результаты диссертации могут быть использованы при выполнении различных научно-исследовательских работ в лабораториях по органической химии в Уральском федеральном университете (г.Екатеринбург), в отделениях РАН, других научных учреждениях и предприятиях.

Профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета,
доктор химических наук



Масливец Андрей Николаевич

614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15. Химический факультет ПГНИУ.

e-mail: koh2@psu.ru

Тел. +7 912 7827895 (мобильный).

18.09.2014



Подпись Масливец А. Н. заверяю
Ученый секретарь совета
Е. А.