

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу Серовой Валерии Андреевны на тему
«Комплексы металлов 13-й и 14-й групп с тридентатными
(дианионными) лигандами: синтез, строение и использование в
полимеризации с раскрытием цикла», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8.
«Химия элементоорганических соединений» и 1.4.7.
«Высокомолекулярные соединения»**

Актуальность выбранной темы диссертационной работы

В настоящее время развитие ключевых направлений в области химии элементоорганических соединений и каталитической полимеризации циклических сложных эфиров неразрывно связано с поиском новых высокоэффективных катализаторов на основе соединений лёгких металлов и металлоидов, прежде всего алюминия, галлия и германия. Эти элементы обладают рядом преимуществ: они доступны, экологически безопасны и позволяют получать биоразлагаемые полимеры с регулируемыми свойствами, востребованные в фармацевтике, медицине и при создании экологически чистых функциональных материалов.

Принципиальным аспектом в разработке таких катализаторов является создание соответствующих комплексов с лигандами, обеспечивающими высокую каталитическую активность, стабильность и возможность проведения полимеризации в мягких условиях. Разработка новых тридентатных лигандных систем ONO- и SNS-типа и их комплексов с металлами 13-й и 14-й групп открывает путь к тонкой настройке характеристик каталитических центров. Это направление представляет собой одно из наиболее перспективных в создании катализаторов нового поколения для реакций полимеризации с раскрытием цикла лактонов и лактидов, что делает тему диссертационного исследования Серовой В.А. исключительно актуальной и значимой как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе**

Научные положения выдвинуты на основе массива экспериментальных данных, полученных в результате проведенных детальных и систематических исследований, а также известных сведений из литературных источников. Общие синтетические методики подкреплены достаточным числом примеров получения полимерных материалов. В работе активно использованы современные физико-химические методы анализа.

Выводы, содержащие четыре пункта и обобщение, отражают содержание диссертационной работы, они логичны и аргументированы.

Значимость полученных результатов для науки и практики

Работа Серовой В.А. представляет собой весомый вклад в развитие каталитической химии элементов 13-й и 14-й групп, а также в совершенствование методов синтеза биоразлагаемых полимеров на основе циклических сложных эфиров. Разработанные ею подходы к целенаправленному синтезу тридентатных лигандов и их комплексов с лёгкими металлами открывают возможности для создания катализаторов нового поколения, обеспечивающих управляемое раскрытие цикла лактонов, лактидов и карбонатов и проведение контролируемой полимеризации в мягких, экологически безопасных условиях.

Полученные в диссертации RO- и NH-функционализированные гомо- и сополимеры представляют значительный интерес как перспективные основы материалов медицинского и биотехнологического назначения: систем контролируемого высвобождения лекарственных веществ, биоразлагаемых шовных материалов и полимерных матриц для тканевой инженерии.

Таким образом, результаты диссертационной работы имеют высокую научную новизну, фундаментальное значение для координационной и полимерной химии и очевидную прикладную ценность для разработки функциональных биосовместимых материалов.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы диссертационной работы и положения, выносимые на защиту, сформулированы на основе оригинальных

экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (ЯМР- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, циклической вольтамперометрии, гельпроникающей хроматографии и др.), а также с опорой на обобщение литературных сведений.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью синтетических методик, согласованностью данных, полученных различными аналитическими методами, и системным подходом к изучению каталитической активности синтезированных комплексов в полимеризации мономеров различной природы. Установленные взаимосвязи «строение комплекса – активность в полимеризации – молекулярно-массовые характеристики полимера» подтверждаются сериями независимых синтезов и результатами полимеризационных испытаний.

Научная новизна проведённого исследования несомненна и заключается в следующем:

- впервые синтезирован ряд новых тридентатных лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов;
- получены 22 ранее не описанных комплекса металлов 13-й и 14-й групп (Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II)) на основе ONO- и SNS-лигандов;
- методом рентгеноструктурного анализа изучены 11 структур, выявлены закономерности влияния стерических факторов и природы заместителей на геометрию и электронное строение комплексов;
- исследована эффективность комплексов алюминия и галлия в иницировании гомо- и сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона в мягких условиях, определены факторы, влияющие на каталитическую активность и селективность изучаемых процессов;
- синтезирован ряд новых функционализированных семичленных циклических карбонатов и получена серия гомо- и сополимеров на их основе, обладающих потенциалом практического применения.

Оценка содержания диссертационной работы, ее завершенность

Диссертационная работа изложена хорошим научным языком и представляет собой целостное, завершенное научное исследование, оформленное в соответствии с нормами и требованиями, предъявляемыми к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук. Структура диссертации классическая, включает в себя: введение, обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, заключение, список сокращений и список литературы, который насчитывает 140 ссылок.

Основные результаты диссертации опубликованы в трёх статьях в международных рецензируемых журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus, а также представлены на семи всероссийских и международных конференциях. Тематика публикаций полностью соответствует содержанию и направленности диссертационной работы.

Содержание автореферата полностью отражает основные результаты и выводы диссертации, соответствует её структуре и объёму исследований.

Основные замечания и рекомендации к диссертационной работе

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. При обсуждении полимеризационной активности синтезированных комплексов следовало бы более подробно рассмотреть возможные механизмы инициирования и роста цепи, увязав их с электронными характеристиками и координационным окружением центров металлов.
2. Сравнительный анализ эффективности синтезированных катализаторов с литературными аналогами комплексов металлов 13-й и 14-й групп позволил бы наглядно подчеркнуть оригинальность авторского подхода и значимость полученных результатов.
3. В заключительной части литературного обзора целесообразно было бы привести обобщение и выводы по рассмотренным работам, обозначив наиболее перспективные направления дальнейших исследований.

4. Согласно данным термогравиметрического анализа, в комплексе 11a присутствует легкокипящий растворитель, предположительно толуол. Могло ли наличие остаточного растворителя в комплексе повлиять на оценку его каталитической активности в полимеризационных процессах.

5. Полимеризация карбонатов 26, 30a и 30b проведена с использованием оловосодержащего катализатора. Представляется интересным рассмотреть возможность осуществления аналогичных процессов с применением разработанных в работе алюминий- и галлийсодержащих комплексов для сопоставления их активности.

6. В числе характеристик синтезированных полимеров целесообразно было бы привести результаты рентгенофазового анализа, оценку степени кристалличности, а также данные о содержании остаточного катализатора в выделенных гомо- и сополимерах, что позволило бы более полно охарактеризовать их структуру и чистоту.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений», а именно по следующим направлениям исследований: 1) Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2) Разработка новых или модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 6) Выявление закономерностей типа «структура - свойство» и специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам), а именно по направлениям: 1) Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно- массовое распределение полимеров; 7) Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов; 9) Целенаправленная разработка полимерных материалов с

новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники. Диссертация также соответствует 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 Серова Валерия Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. Химия элементоорганических соединений» и 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
Заместитель директора по науке, дирекция
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук»

Бермешев Максим Владимирович

/06.11.2025/

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук», дирекция

Тел.: +7(495)332-58-51, e-mail: m.berme

Подпись Бермешева Максима Владим

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.

Е.В. Гетманова

/06.11.2025/