

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **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» по специальностям 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений» и 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Представленная диссертационная работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и посвящена синтезу новых эффективных металлокомплексных катализаторов (со)полимеризации с раскрытием цикла L-лактида, *рац*-лактида и ϵ -капролактона, а также разработке синтетических подходов к замещенным семичленным циклическим карбонатам с целью получения практически важных полимеров. Поскольку биоразлагаемые полимеры широко используются в повседневной жизни современного человека, а разработка новых способов получения функционализированных мономеров, пригодных для получения полимеров с заданными свойствами для медицинских целей чрезвычайно важна, тема, разрабатываемая диссертантом в данной работе, несомненно, является **актуальной и практически значимой**.

Диссертационная работа изложена на 171 странице, включает 105 рисунков, 20 таблиц и состоит из Введения, трех глав (Обзор литературы, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть), Заключение и Списка литературы, включающего 140 наименований.

Во **Введении** автором обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования и основные положения, выносимые на защиту, обозначена научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы посвящен замещенным карбонатам с различным размером цикла и заместителями в нем: описаны методы синтеза и (со)полимеризация. В разделе приведены используемые для полимеризации катализаторы, характеристики полученных (со)полимеров, а также пути их деградации. К сожалению, литературный обзор не завершается каким-либо выводом об обоснованности выбора соединений элементов 13 группы с лигандами пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного ряда в качестве катализаторов полимеризации циклических сложных эфиров. Также отсутствует вывод об актуальности синтеза семичленных замещенных карбонатов и их полимеризации. Однако в соответствующих разделах Обсуждения результатов рассуждения на эти темы имеются.

В **Обсуждении результатов** автором представлены результаты собственных исследований. В ходе выполнения работы были синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа 14 неизвестных ранее комплексов галлия, алюминия, индия, а также 8 соединений двухвалентных олова и германия с хелатирующими ONO- и SOS- лигандами пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типа. Было изучено поведение полученных производных элементов 13 группы в условиях полимеризации и исследована их каталитическая активность в процессах гомо- и сополимеризации L-лактида, *рац*-лактида и ϵ -капролактона. Было показано, что комплексы галлия являются эффективными катализаторами гомополимеризации капролактона и сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона, и установлено, что на эффективность инициирования оказывают влияние Льюисовская кислотность и стерическая доступность металлического центра инициатора. Для производных двухвалентных германия и олова исследованы электрохимические свойства, показано, что полученные тетриленины могут быть использованы в качестве лигандов для комплексов переходных металлов.

Также автором были синтезированы новые семичленные циклические карбонаты, содержащие алкильные, арильные и амидные заместители в различных положениях кольца, а также получены гомополимеры и сополимеры на их основе в присутствии инициатора бис-октаноата олова.

Таким образом, несомненным достоинством работы является то, что диссертанту удалось не только получить ряд металлокомплексов, способных эффективно катализировать полимеризацию циклических сложных эфиров, но и получить биоразлагаемые гомо- и сополимеры, а также поликарбонаты, обладающие полезными свойствами, в частности, равномерным распределением заместителей по цепи полимера. Это определило практическую значимость полученных результатов.

В Экспериментальной части приведено описание методов синтеза пиридинбисфенольных и аминобистиофенольных лигандов и комплексов элементов 13 и 14 групп на их основе, а также замещенных циклических карбонатов, приведены характеристики полученных соединений, а также методики тестирования каталитической активности комплексов при (со)полимеризации циклических сложных эфиров и карбонатов.

Достоверность полученных при выполнении диссертации результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ), а также воспроизводимостью полученных результатов.

Положения, выносимых на защиту, научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, полностью обоснованы.

Публикации. Работа хорошо апробирована – материалы диссертации представлены на ряде Всероссийских и международных конференций. Основные результаты отражены в трех статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе в журнале первого квартиля *Polymers*.

Автореферат диссертации и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание работы. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Научная новизна диссертационной работы Серовой В.А. состоит в:

- разработке эффективных методик синтеза пиридинбисфенолов и аминобистиофенолов;
- синтезе и характеристике новых комплексов элементов 13 (Al, Ga, In) и 14 (Ge, Sn) групп с полученными лигандами ONO- и SNS-типа;
- использовании синтезированных комплексов в гомополимеризации *рац*-лактида, L-лактида, ϵ -капролактона, а также сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона;
- разработке синтетических подходов к семичленным замещенным циклическим карбонатам и получении (со)полимеров на их основе в присутствии бис-октаноата олова.

Совокупность представленных в диссертации результатов можно оценить как заметный вклад как в химию элементоорганических соединений (синтез и характеристика металлокомплексов с пиридинбисфенольными и аминобистиофенольными лигандами), так и в химию высокомолекулярных соединений (синтез замещенных циклических карбонатов и получение практически важных гомо- и сополимеров карбонатов и циклических сложных эфиров).

По диссертации имеются некоторые вопросы и уточнения:

- В названии диссертации хорошо было бы конкретизировать лиганды, либо «... с лигандами пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типа» или хотя бы «... с лигандами ONO- и SNS – типа»;
- целью работы, поставленной автором, является «синтез биоразлагаемых полимеров *медицинского назначения*» (с. 5). Однако в диссертации

отсутствуют данные, позволяющие говорить о возможности использования полученных полимеров в медицине;

- показано, что алкильный комплекс алюминия **12b**, содержащий Ph-заместители в лиганде, при реакции с бензиловым спиртом дает устойчивый алкоксикомплекс, способный инициировать полимеризацию, в то время как соединение **12a** с H-заместителем в результате реакции со спиртом распадается до лиганда. В чем причина такого отличия? Какова здесь роль Ph-заместителя?
- в условиях полимеризации в присутствии спирта алкильные комплексы превращаются в алкоксикомплексы, которые инициируют полимеризацию. А не проще изначально получить алкоксикомплексы? Может, тогда и спирт не надо будет добавлять?
- изучение производных двухвалентных олова и германия, их электрохимические исследования вместе с медным комплексом не совсем согласуются с целью работы. Интересно было хотя бы на одном попробовать полимеризацию, например, на комплексе германия;
- на с. 18 автореферата: «комплекс **11a** показал отличную эффективность в получении востребованного полилактида с высокой молекулярной массой (номер строки 8), что является крайне важным». Во-первых, ММ 8910 для PL это низкое значение. Кроме того, в таблице есть и более высокие значения;
- в диссертации не хватает сравнительных выводов по полимеризации на синтезированных металлокомплексах и известных катализаторах;
- в диссертации имеются неудачные выражения, например, непривычно, что схемы автор называет рисунками, причем в названии рисунков присутствует слово «схема». Например: «Рисунок 34. Схема взаимодействия...» (с. 81); «при длительном *стоянии* в ДМСО комплекс...» (с. 58); термин *затерли* оппоненту не знаком (с. 130, 131, 140 эксп. часть),

например, «вещество *затерли* из гексана»; «после *протекания* реакции растворитель удалили...» (с. 130, 131 и др.); «использовали бензиламин в *двухкратном недостатке*» (с. 50).

Однако приведенные замечания и вопросы в целом не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее высокую теоретическую и практическую ценность.

Диссертационная работа Серовой Валерии Андреевны 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, доцент, профессор РАН,
заведующая лабораторией лиганд-промотируемых реакций
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Скатова Александра Анатольевна

6 ноября 2025 г.

Контактные данные:

Телефон: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, тел.: +7(831)462-96-31, e-mail:
skatova@iomc.ras.ru

Подпись Скатовой А.А. заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН,
кандидат химических наук

Шальнова Клара Геннадьев

6 ноября 2025 г.

