

## О Т З Ы В

официального оппонента Карлова Сергея Сергеевича  
на диссертационную работу Радьковой Натальи Юрьевны:  
«Комплексы лантаноидов, содержащие полиидентатные N,N,N-, N,N,O-,  
N,N,N,O- лиганды: синтез, строение, реакционная способность»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

В настоящее время существует постоянно возрастающий интерес к различным (неорганическим и металлоорганическим) производным лантаноидов благодаря их уникальным свойствам, позволяющим использовать эти соединения в различных областях техники, технологии, медицины, как люминесцентные материалы, магниты, контрастирующие материалы в магнитно-резонансной томографии, реагенты в органическом синтезе, катализаторы различных химических процессов. Уникальность поведения соединений лантаноидов обусловлена схожестью базовых химических свойств (например, существование для всех элементов степени окисления 3+) при заметном изменении ионного радиуса (лантаноидное сжатие), что позволяет ожидать заметно разных координационных чисел атомов лантаноидов в разном лигандном окружении и активности этих производных в катализе. Особенно перспективным представляется поиск новых катализаторов различных химических реакций, в том числе и полимеризационных процессов, для которых можно ожидать более высокую скорость протекания реакции по сравнению с уже имеющимися катализаторами. Таким образом, синтез новых комплексов лантаноидов, пригодных для использования в качестве катализаторов полимеризации олефинов и диолефинов, а также циклических сложных эфиров является **актуальной задачей**.

**Научная новизна и практическая значимость** исследования определяется синтезом ранее не описанных комплексов лантаноидов Nd, Sm, Er, Lu, а также редкоземельных металлов Sc, Y, на основе широкого набора полиидентатных органических лигандов, структура которых позволяет управлять типом координационного полиэдра атома металла. Полученные комплексы всесторонне охарактеризованы и исследовано их поведения в качестве катализаторов полимеризации олефинов и диолефинов, а также циклических сложных эфиров. Найдены комплексы, активность которых, а также свойства получаемых полимеров, не хуже применяемых в промышленности в настоящее время.

Диссертация Радьковой Н. Ю. построена по классической схеме и состоит из введения, трёх глав, выводов, приложения и списка использованной литературы (302 ссылки). Работа изложена на 214 страницах, содержит 15 рисунков, 63 схемы и 16 таблиц (из них 1 – в приложении). Также приведен список публикаций автора по теме диссертации: 5 статей и 13 тезисов докладов на научных конференциях.

В *обзоре литературы* собраны и описаны работы по получению алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных элементов на основе полиидентатных (в основном, три- и тетра-) лигандов амидинатного, скорпионатного и гетероскорпионатного типа, а также (при наличии) исследованию структуры полученных комплексов методом рентгеноструктурного анализа. Представленный обзор хорошо структурирован и логически связан с проведенным диссертационным исследованием.

*Обсуждение результатов* (вторая глава) разбито на два основных раздела. В первом разделе автором описан синтез и исчерпывающая спектральная характеристика более 20 комплексов редкоземельных металлов на основе лигандов амидинатного, скорпионатного и гетероскорпионатного типа. Структуры 13 комплексов и одного лиганда исследованы методом

РСА. Данный раздел разбит на 5 подразделов в 2-х из которых описаны алкильные производные РЗЭ, в двух – боргидридные производные и в одном – амидные комплексы. Оппонент отмечает огромную синтетическую работу, а также усилия соискателя по получению целевых производных в аналитически чистом виде и характеристике синтезированных производных при помощи физико-химических методов анализа. Большинству препаративных синтетических процедур предшествовали реакции в ЯМР-ных ампулах. Помимо ряда полученных по известным методикам лигандов были синтезированы и ранее неописанные лиганды, структуры которых отличались разными по своей электронной и стерической природе заместителями. Это позволило получить комплексы РЗЭ, в которых КЧ центрального атома за счет варьирования структуры полидентатных лигандов менялось от 5 до 7. Исследование поведения комплексов с разным КЧ далее в катализе позволило определить ряд корреляций «структура-свойство». Оппонент здесь хотел бы особенно отметить, что соискателю удалось, варьируя структуру лигандов, получить набор диалкильных комплексов РЗЭ, которые ранее оставались малоизученными из-за их ограниченной термической стабильности, тенденции к перераспределению лигандов и реакциям активации С-Н связей. Очень важно, что большая часть полученных автором алкильных комплексов относительно термически стабильны – это может увеличить эффективность каталитических процессов (в частности, возрастет активность катализаторов при увеличении температуры реакции). Соискатель открыл возможность координации 1,3,5-триазапентаденильного лиганда в полученных бис(алкильных) комплексах  $Y^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  ранее неизвестным  $\kappa^2-N,N'$  «амидинатным» способом. Совершенно неожиданно было найдено, что при синтезе аналогичного бис(алкильного) комплекса скандия происходит разрыв С-N связи 1,3,5-триазапентадиена и образование биядерного моноалкильного комплекса  $Sc^{3+}$ , координированного дианионным амидинатным лигандом.

Во втором разделе автором была исследована возможность использования полученных комплексов в качестве катализаторов полимеризации изопрена, а также рац-лактида и  $\epsilon$ -капролактона. В части полимеризации изопрена получены следующие значимые результаты: варьируя структуру комплексов удалось с одной стороны подобрать каталитические системы на основе диалкильных комплексов РЗЭ, которые приводят к полиизопрену с высоким содержанием 1,4-*цис* звеньев (до 98.5 %), с другой стороны, дибензильные производные показали высокую эффективность в полимеризации изопрена с получением полиизопренов с преимущественным содержанием 3,4-звеньев до 77.2 %. Также полученные комплексы амидные и боргидридные комплексы продемонстрировали высокую активность в качестве инициаторов контролируемой полимеризации рац-лактида и  $\epsilon$ -капролактона. Помимо использования в полимеризации показана каталитическая активность полученных алкильных комплексов в реакции гидросилилирования фенилсианом различных замещенных алкенов и алкинов. В ряде случаев наблюдается 99% региоселективность присоединения к кратной связи.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, не вызывает никаких сомнений. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, все полученные соединения охарактеризованы полным спектром физико-химических методов.

*В экспериментальной части* приводятся подробное описание методик синтезов, выполненных диссертантом, а также данные анализа полученных соединений физико-химическими методами, и другие экспериментальные данные, необходимые для понимания полученных результатов.

Несмотря на общую положительную оценку работы, при ознакомлении с ней выявлены некоторые замечания:

1. Замечание по обзору литературы – обзор написан в описательном стиле, автор не сделал попытки провести какие-то корреляции структура лиганда – структура комплекса (например, КЧ металла). Это бы улучшило понимания выбора направления синтетических

исследований самого автора. В конце обзора приведена фраза «Исходя из представленного выше литературного обзора, следует заключить, что полидентатные N,N,N-, N,N,N,O-, N,N,P,O-, N,N,P,N- лигандные системы показали себя в качестве подходящего координационного окружения для синтеза алкильных, катионных алкильных, а также амидных и боргидридных комплексов редкоземельных элементов, демонстрирующих высокую устойчивость и каталитическую способность». Однако в самом обзоре какая-либо информация о каталитическом применении комплексов отсутствует.

2. Очень неудачная нумерация и в обзоре, и в обсуждении соединения нумеруются одинаково, и нумерация в обоих случаях начинается с 1 (хотя, например нумерация схем – сквозная по всему тексту диссертации).

3. В обсуждении иногда отсутствуют объяснения (даже предположительные) либо наблюдаемых явлений, либо экспериментальных действий автора: например, синтез сходных по структуре лигандов амидинового ряда 1-3, для соединения 1 проводится в хлорбензоле, а для 2 и 3 в толуоле, причем выход соединения 1 заметно больше.

4. При исследовании лиганда 1 методом РСА авторы установили наличие водородной связи, но из описания РСА эксперимента, не понятно, как это было сделано (в эксперименте написано «Атомы водорода были помещены в идеализированные положения ( $U_{jso} = 0.08 \text{ \AA}^3$ )).

5. В описании спектров ПМР в ряде случаев фиксируются разные виды сигналов метиленовых протонов M-CH<sub>2</sub>-R групп для 4 и 6-8, (шир. синглет, синглет и два дублета), но нет попыток объяснения появления разного типа сигналов.

6. Установив протекания крайне неожиданного разрыва связи C-N, с образованием соединения 15 автор не сделал попытки объяснить этот процесс (стр. 72-73).

7. На странице 82 автор по итогам подраздела делает вывод: «Установлено, что введение в лиганды такого типа объемных заместителей, содержащих основания Льюиса (P(O)Ph<sub>2</sub>), позволяет значительно расширить возможности молекулярного дизайна и повысить стабильность комплексов на их основе», однако сам автор использовал только один лиганд, а не серию, а в единственном упоминании в обзоре литературы про родственные соединения с другими заместителями в лиганде (стр. 33 диссертации, ссылка 50) ничего не написано про их стабильность.

При написании текста диссертации автором допущено небольшое количество опечаток, неточностей и неудачных выражений, например, схема 7 в обзоре литературы не соответствует посвященному ей тексту - в схеме в качестве исходного отсутствует соединение 10. На странице 22 приведен текст «координационная сфера иона Lu формируется тридентатным NHC-амидинатным лигандом и двумя алкильными группами -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, образуя искажённую *тетрагональную геометрию*» (выделено оппонентом, координационное число атома металла в комплексе равно 5, очевидно речь идет о тетрагональной пирамиде). Автор для каждого полученного комплекса РЗЭ указывает, что это соединение чувствительно к влаге и кислороду воздуха, это избыточная информация - все известные оппоненту алкильные, амидные или боргидридные комплексы РЗЭ *всегда* чувствительны к влаге и кислороду воздуха.

Помимо замечаний к тексту у оппонента имеется рекомендация исследовать полученные амидные и боргидридные комплексы РЗЭ в сополимеризации, что в настоящее время является наиболее значимой синтетической проблемой в синтезе биоразлагаемых полимеров заданной структуры. Особенно интересным представляется исследование полученных гетеробиметаллических комплексов, причем не только в сополимеризации циклических сложных эфиров, но и в других видах ROCOP.

В целом, диссертация написана на высоком научном уровне. Результаты проведенных исследований опубликованы в 5 статьях в ведущих журналах, входящих в международные базы

цитирования Scopus и Web of Science (Q1 и Q2), и апробированы на 12 российских и международных научных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Радьковой Натальи Юрьевны по тематике, методам и объектам исследования, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор - Радькова Н. Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.



**Официальный оппонент**

д.х.н., профессор кафедры органической химии, химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, профессор РАН, и.о. декана химического факультета МГУ

Карлов Сергей Сергеевич

09 января 2023 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Тел.: +74959393571

Адрес электронной почты: [dean@chemistry.msu.ru](mailto:dean@chemistry.msu.ru)

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В.Ломоносова», Химический факультет