

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Радьковой Натальи Юрьевны
"Комплексы лантаноидов, содержащие полидентатные N,N,N-, N,N,O-,
N,N,N,O-лиганды: синтез, строение, реакционная способность",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений

Актуальной задачей современной химии элементоорганических соединений лантаноидов является расширение областей их практического применения, в том числе при создании новых каталитических систем для реализации промышленно значимых процессов, таких как реакции полимеризации диенов и циклических эфиров, гидрофункционализации непредельных соединений и т.п.

Для решения данной задачи в диссертационной работе Радьковой Натальи Юрьевны были получены и исследованы комплексы ряда редкоземельных элементов с полидентатными амидинатными и скорпионатными лигандами, и изучена каталитическая активность комплексов в реакциях полимеризации изопрена, *rac*-лактида и ϵ -капролактона, а также гидросилилирования кратных связей C-C.

Литературный обзор, представленный автором, систематизирует примеры получения алкильных, амидных и борогидридных производных комплексов лантаноидов с лигандами различной дентатности, содержащих углеродные, азотные, кислородные и серные координирующие атомы.

В разделе 2.1 *обсуждения результатов* получена серия новых алкильных комплексов РЗЭ с тридентатными амидинатными лигандами семейств N,N,O (**1-3**, **9**) и N,N,N (**12**). Показано, что тризапентадиенильный лиганд **12** формирует с ионами РЗЭ новые типы координации, нетипичные для ранее изученных комплексов *d*-элементов с этим классом лигандов. Так, в моноядерных комплексах иттрия и лютеция лиганд ведет себя как

замещенный амидин с типом координации $\kappa^2\text{-N,N}'$, в результате чего получают четырехчленные металациклы. Еще более интересная ситуация наблюдается в случае комплекса со скандием – по-видимому, промежуточно-образующийся моноядерный комплекс с лигандом **12** фрагментируется с образованием выделенного и структурно-охарактеризованного биядерного комплекса с новым μ^2 -мостиковым дианионным амидинатным лигандом.

В разделе 2.2 получены бисалкильные комплексы РЗЭ с гетероскорпионатным лигандом **16**, содержащим пиразольные и фосфиноксидные координирующие центры. Продемонстрирована достаточно высокая стабильность комплексов в дейтеробензоле.

В разделе 2.3 получены амидные комплексы РЗЭ с амидинатным лигандом **9**, содержащим дополнительную донорную MeO-группу. Предполагается, что наличие данной группы препятствует координации молекул тетрагидрофурана, использованного в качестве растворителя, к металлоцентрам, несмотря на высокую оксофильность ионов РЗЭ.

В разделе 2.4 получены борогидридные комплексы с N,N,O- и N,N,N-тридентатными лигандами **9** и **12**. Триазапентадиенильный лиганд **12** снова ведет себя как замещенный амидин, координируясь с ионом иттрия по $\kappa^2\text{-N,N}'$ типу, в то время как незадействованный в этой координации атом азота связан с катионом лития, и между ионами Y^{3+} и Li^+ располагается борогидридный мостик.

В разделе 2.5 получены борогидридные комплексы с гетероскорпионатными лигандами семейств N,N,O (**16**) и N,N,N,O (**26**). В случае пиразол-содержащего лиганда **16** были получены гетероядерные *ate*-комплексы, в которых фосфиноксидная группа координируется как к иону РЗЭ, так и к катиону лития, между металлоцентрами располагается мостиковая борогидридная группа.

В разделах 2.6-2.9 исследована каталитическая активность комплексов в реакциях полимеризации изопрена, *rac*-лактида и ϵ -капролактона, а также

гидросилилирования непредельных соединений. Установлены корреляции между строением комплексов, составом каталитических систем, структурой и молекулярно-массовым распределением образующихся полимеров.

Таким образом, дизайн новых координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами позволил автору добиться высокой степени контроля над молекулярными массами и распределением M_w/M_n полимеров.

Экспериментальная часть содержит описание проведенных реакций и использованного оборудования.

Совокупность полученных результатов определяет *научную новизну*, а также *теоретическую* и *практическую значимость* работы. Автором сформулированы *выводы*, обобщающие полученные результаты. Обозначены *перспективы дальнейшей разработки темы диссертации*. *Автореферат* полностью отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в российских и международных изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК (по одной в Dalton Trans., Inorg. Chim. Acta, New J. Chem. и две в Eur. J. Inorg. Chem.), а также 13 тезисов докладов в материалах конференций и симпозиумов различного уровня.

Работа написана грамотным языком, при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания.

- Иттрий и скандий, чьи комплексы активно изучались в диссертации, не относятся к семейству лантаноидов, следовало бы использовать в названии диссертации более общий термин "редкоземельные элементы".

- В литературном обзоре систематизированы только методы синтеза комплексов, тогда как об их потенциальном применении говорится лишь в предисловии к обсуждению результатов, и это рассуждение весьма

лаконично. Было бы логично интегрировать данные о применении комплексов лантаноидов в соответствующие разделы литературного обзора. Так было бы проще обозначить вклад диссертанта в развитие выбранной области, связанной с катализом.

•В литературный обзор было бы целесообразно включить дополнительный раздел, описывающий механизм полимеризации изопрена на лантаноид-содержащих катализаторах в присутствии активирующих добавок – боратов и алюминийорганических соединений, чтобы, в частности, объяснить роль этих добавок и сделать вывод о возможности направленного дизайна каталитических систем с заданными характеристиками. Однако, справедливости ради, все же стоит отметить, что роль Al_iBu_3 кратко обсуждается на стр. 110.

•На стр. 100 сказано, что при производстве полиизопрена преимущественно применяются катализаторы на основе комплексов неодима. В то же время, автором диссертации исследована каталитическая активность диалкильных комплексов элементов иттриевой подгруппы, отличающейся меньшими ионными радиусами по сравнению с элементами цериевой подгруппы. Насколько методы получения исследованных комплексов могут быть распространены на элементы начала ряда (La-Nd), и как увеличение ионного радиуса может сказаться на регио-/стереоселективности полимеризации?

•Можно было бы привести наиболее характеристичные спектры ЯМР полимеров, чтобы наглядно обозначить области, по которым можно судить о структуре цепей и концевых групп.

•В тексте отсутствует Таблица 1, хотя автор ссылается на нее на стр. 94.

Сформулированные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы, а заданные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

Таким образом, диссертационная работа Радьковой Н.Ю. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней решена научная задача получения каталитически-активных комплексов лантаноидов с полидентатными азот- и азот-/кислород-содержащими лигандами. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук



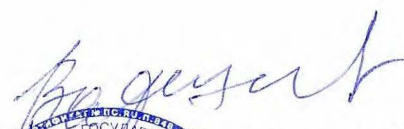
Мартынов А.Г.

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: martynov@phychе.ac.ru

Тел. +7(903)174-62-45

Подпись руки Мартынова А.Г. заверяю
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н.



Варшавская И.Г.

10 января 2023 г.

