

“Утверждаю”

Директор Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки «Федераль-
ный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. Калачев А.А.



“27” декабря 2022 года

Отзыв

ведущей организации 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 специальностям 1.4.8 – химия элементоорганических соединений

Актуальность работы. В последнее десятилетие наблюдается стремительный рост интереса к исследованиям соединений лантаноидов благодаря все более широкому применению в самых различных областях науки и техники - от светодиодов и лазеров до радиомедицины и сенсоров, в производстве электроники, оптического волокна, металлургии, химической и ядерной промышленности и множестве других областей, использующих их уникальные оптические, люминесцентные, каталитические, магнитные свойства. Особое внимание уделяют созданию эффективных катализаторов различных реакций на основе комплексов лантаноидов, а тот факт, что алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов металлоценового ряда и других являются эффективными катализаторами (или их предшественниками) процессов гидрирования, полимеризации, гидросилилирования, гидроборирования, гидроаминирования, гидрофосфинирования алкенов, наглядно демонстрирует высокий каталитический потенциал этих соединений. Предполагается, что близость редокс- и химических свойств редкоземельных элементов при существенном изменении величин ионных радиусов в их ряду дает уникальную возможность оптимизировать реакционную способность металлокомплекса посредством конструирования координационной сферы металла и подбором радиуса центрального атома в соответствии со спецификой катализируемой реакции.

Диссертационная работа Радьковой Н.Ю., связанная с синтезом и установлением закономерностей координации три- и тетра- N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O-, N,N,P,O-, N,N,P,N- гетероскорпионатных, амидинатных лигандов с ионами РЗЭ, разработкой методов стабилизации высоко реакционноспособных комплексов методами молекулярного дизайна выполнена в **актуальной** быстро прогрессирующей области науки и является достойным развитием направлений исследований химии лантаноидов, развивающихся в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН) и, в последние годы, в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Работа актуальна, поскольку интерес к молекулярным системам на основе комплексов лантаноидов связан не только с фундаментальными проблемами химии, исследованиями их методов синтеза и свойств, но, главным образом, с прикладными вопросами — поиском новых материалов, в том числе каталитических, на основе новой элементной базы. **Актуальность** работы подтверждается высокой активностью исследователей в области лантаноидов, так, начиная с 2015 года число публикаций в базе данных Скопус превышает 2000 статей в год, и в основном они выполнены в областях химии и материалов. Хотя спрос на новые материалы и биологически активные молекулы продолжает расти, и данная область исследований остается **высокоактуальной** на протяжении многих лет, ряд перспективных лантаноидных соединений только начали недавно исследовать.

Научная и практическая значимость. Квалификационная работа Радьковой Н.Ю. является примером направленного синтеза, а именно дизайна новых соединений с практически важными свойствами, к ней в полной мере применимы понятия «искусство синтеза», «стратегия синтеза», как подходы к планированию многостадийных процессов, определенное синтетическое мастерство, как способ достижения сложной цели. Дизайн и стратегия предполагают выбор наиболее рационального пути среди многих при экономии ресурсов, что связано с определенной сложностью, непредсказуемостью, неожиданными трудностями, которые надо преодолеть, нестандартными решениями. Именно бесконечность многообразия возможных структур органических соединений заставляет особенно требовательно относиться к выбору области синтетического поиска, и исследование в этой области может считаться оправданным только при условии четкой формулировки его цели, что блестяще выполнено в данной работе и, в конечном счете, определяет ее **научную значимость**. Цель работы состояла в разработке методов

синтеза, исследовании строения и каталитической активности новых комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных полиидентатными N, N, N-, N, N, O-, N, N, N, O-лигандами.

Разработка удобных методов синтеза лигандов и комплексов лантаноидов на их основе, предложения по созданию на их основе эффективных каталитических систем полимеризации изопрена, гас-лактида и ϵ -капролактона, а также гидросилилирования олефинов, определяет **практическую значимость** работы Радьковой Н.Ю. Безусловно, всесторонние исследования свойств новых комплексов дают ценную информацию для химиков-синтетиков и для тех, кто занимается проблемами катализа.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, в частности, заключаются в получении нового ряда триидентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные группы C_6H_4OMe , $C_6H_4Ph_2P(O)$ и $C_6H_4Ph_2P(NPh)$, синтезе и структурной характеристике алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с этими лигандами; установлении строения, свойств и реакционной способности полученных комплексов. Диссертант установил, что наилучшую каталитическую активность и селективность в полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных систем $[Ln]/[Борат]/[Al_iBu_3]$ (Борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) демонстрируют алкильные комплексы $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-iPr_2C_6H_3)\}Ln(CH_2SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Er, Lu$), позволяющие получать полимеры с содержанием *цис*-1,4 звеньев до 98.5 %. В работе впервые синтезированы и охарактеризованы алкильные и боргидридные комплексы редкоземельных металлов, координированные 1,3,5-триазапентаденильным лигандом. Установлено, что, в отличие от комплексов d-переходных металлов, в соединениях РЗМ реализуется необычный κ^2-N, N' «амидинатный» способ координации 1,3,5-триазапентаденильного лиганда с ионом металла. Показано, что алкильные комплексы РЗМ, стабилизированные 1,3,5-триазапентаденильным лигандом, являются эффективными предкатализаторами реакции полимеризации изопрена и гидросилилирования непредельных субстратов. Радьковой Н.Ю. удалось успешно синтезировать ряд новых бис(алкильных) комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных гетероскорпионатным N,N,N,O-лигандом $PzI^{Me_2}_2CHP(O)Ph_2$. Установлено, что трехкомпонентные каталитические системы $[Ln]/[Борат]/[Al_iBu_3]$ (Борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) на основе полученных бис(алкильных) комплексов $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($M = Sc, Y, Er, Lu$) обладают высокой каталитической активностью в реакции полимеризации изопрена и позволяют получать полимеры преимущественно 1,4-*цис* строения (до 97.1 %

звеньев), а амидные $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) и боргидридные $[3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{ONCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$) комплексы РЗМ проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-LA и ϵ -CL в мягких условиях, позволяя получать полиэферы с высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности. Важно, что проведение полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона, инициированной амидными комплексами, в присутствии *i*PrOH позволяет достигать высокой степени контроля над процессом полимеризации и получать полимеры с близкими значениями экспериментальных и рассчитанных молекулярных масс и узким молекулярно-массовым распределением.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, приложения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 302 наименования. Работа изложена на 214 страницах печатного текста и содержит 15 таблиц, 62 схемы и 15 рисунков. Работа построена традиционно. Во введении обоснованы актуальность, научная и практическая значимость темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Рассмотрению результатов, полученных непосредственно автором, предшествует литературный обзор, который обобщает накопленный материал, помогает понять, 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 активность.

Диссертационная работа Радьковой Н.Ю. очень хорошо построена методически. Экспериментальная часть содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений и новых комплексов металлов, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам.

Обсуждение результатов состоит из девяти подразделов: синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды; синтез бисалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-гетероскорпионатный лиганд; синтез амидных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды; синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды; синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных N,N,O-, N,N,N,O-гетероскорпионатными лигандами; по-

лимеризация изопрена, инициируемая алкильными комплексами трехвалентных лантаноидов; каталитическая активность алкильных комплексов в гидросилилировании кратных связей С-С; полимеризация с раскрытием цикла рац-лактида и ϵ -капролактона, инициируемая амидными комплексами редкоземельных элементов; полимеризация с раскрытием цикла рац-лактида и ϵ -капролактона, инициируемая боргидридными комплексами редкоземельных элементов.

Радькова Н.Ю. провела трудоемкое поисковое исследование по синтезу большого ряда бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов, содержащих амидинатные лиганды с различными по природе и объему координированными донорными группами. Диссертант обнаружила, что варьирование величины ионного радиуса, заместителей при атомах азота NCN фрагмента и замена $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ группы на хелатную $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{NMe}_2$ группу позволяет выявить влияние координационного окружения металлоцентра на стабильность полученных соединений. Впервые было продемонстрировано, что 1,3,5-триазапентадиен при координации на большие ионы редкоземельных металлов ведёт себя, как замещённый амидин, а не как N-аналог дикетиминатных лигандов, что характерно для d-переходных металлов.

Важным достижением можно считать демонстрацию высокой каталитической активности разработанных алкильных комплексов трехвалентных лантаноидов, в частности, в реакции полимеризации изопрена, выбор условий процесса, так, что все полимерные образцы, полученные в присутствии алкильных металлокатализаторов характеризуются мономодальным распределением и достаточно узким молекулярно-массовым распределением. Образцы полимеров имеют преимущественно цис-1,4 строение (до 98.5 %). Было установлено, что активность трехкомпонентных систем на основе комплексов Y, Er, Lu (4-8) в полимеризации изопрена зависит от строения амидинатного лиганда, координированного на ион металла, и природы дополнительной донорной группы. Трехкомпонентные системы **4-6**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄],[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₃]/Al_iBu₃ продемонстрировали высокую каталитическую активность, обеспечивая количественную конверсию до 10000 эквивалентов изопрена за 30–120 минут, а также высокую стереоселективность.

Особенно следует отметить результаты по полимеризации с раскрытием цикла рац-лактида и ϵ -капролактона, инициируемой амидными и боргидридными комплексами редкоземельных элементов. Так, бис(амидинат)амидные комплексы [(2-MeOC₆H₄N)C(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)₂LnN(SiMe₃)₂ (Ln = Y (**21**), Sm (**22**)) позволяют полимеризовать до 1000 эквивалентов мономера в течение 230 минут для рац-лактида и 7

минут для ϵ -капролактона при 20 °C в растворе толуола. Однако, степень контроля над процессом полимеризации заметно различается для разных катализаторов. Автор обнаружила способность систем **21–22**/ROH (ROH = *i*PrOH, *t*BuOH, PhOH) катализировать “immortal” полимеризацию *rac*-LA и ϵ -капролактона, в результате которой на одном металлцентре последовательно образуются несколько полимерных цепей, позволяя осуществлять контроль за молекулярной массой полимера. Лучший контроль полимеризации достигается при добавлении 5 эквивалентов изопропанола в качестве соинициатора и передатчика цепи. Боргидридные комплексы иттрия и неодима [(2-MeOC₆H₄N)C(*t*Bu)N(2,6-Me₂C₆H₃)₂LnBH₄ (Ln = Y (**23**), Nd (**24**)) были исследованы в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида и ϵ -капролактона (толуол, 20 °C). При иницировании полимеризации *rac*-лактида комплексами **23** и **24** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 2 часа. При этом образуются полимеры с молекулярной массой $M_n = 12300–58200$ и узким молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n = 1.4–1.6$. Полимеризация проходит в контролируемом режиме: теоретически рассчитанные и экспериментально найденные молекулярные массы образцов имеют близкие значения. При иницировании полимеризации ϵ -капролактона комплексами **23** и **24** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 15 минут. Важно, что полученные образцы полимеров характеризуются мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.1–1.6$).

Автору постоянно предстояло преодолевать трудности при достижении поставленных целей, а именно искать способы избегания или подавления нежелательных реакций, и достигнутые результаты смело можно назвать большим успехом талантливого синтетика. Эффективные и удачные синтетические подходы автора позволили разработать методы синтеза лигандов и их комплексов, что создало основу для направленного получения молекулярных блоков для создания новых катализаторов полимеризации ряда объектов. Важно, что разработанные методики синтеза надежны и легко масштабируемы.

Принципиально важным результатом следует считать выявление закономерностей каталитической реакции гидросилилирования кратных связей C=C с участием алкильных комплексов-катализаторов в оценка их активности. Полученные алкильные комплексы различной структуры оценивались как предкатализаторы присоединения PhSiH₃ к стиролу. Среди них часть комплексов оказалась неактивна, а бисалкильные комплексы [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)) и моноалкильный комплекс [μ^2 -*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)N}Sc(CH₂SiMe₃)(THF)]₂ (**15**), напро-

тив, катализируют присоединение PhSiH₃ к стиролу, причем можно достичь конверсии 87–99 % и высокую региоселективность > 99 %. Обнаружено, что комплексы **13–15** наилучшим образом подходят для катализа гидросилилирования двойных связей C=C, и при этом менее активны в случае ацетиленов.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие комплексные соединения РЗМ с новыми заместителями, перспективными для создания каталитических, возможно, сенсорных и других материалов.

Обобщая достигнутые автором результаты, следует отметить, что основными достижениями этой трудоемкой гигантской работы являются следующие:

1. Разработаны стратегии препаративного синтеза ряда новых N,N,O-, N,N,N-тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные дифенилфосфиноксидные Ph₂P(O) и иминофосфиновые Ph₂P(NPh) группы.
2. Впервые получены и структурно охарактеризованы бис(алкильные) комплексы Y, Er и Lu, стабилизированные N,N,O-, N,N,N-амидинатными лигандами, содержащими донорные Ph₂P(O) и Ph₂P(NPh) группы {2-[P(X)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)NR}Ln(CH₂SiMe₃)₂. Полученные бис(алкильные) комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем LLn(CH₂SiMe₃)₂/Борат/Al_iBu₃ (Ln = Y, Er, Lu; Борат = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]; [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]) позволяют проводить полимеризацию изопрена с высокими скоростью и стереоселективностью (содержание 1,4-*цис* звеньев до 98.5 %).
3. Синтезированы и структурно охарактеризованы бис(*o*-диметиламинобензильные) комплексы скандия и иттрия [(2,6-Me₂C₆H₃)NC(tBu)N(C₆H₄-2-OMe)]Ln(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₂ (Ln = Sc, Y), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной C₆H₄OMe группой. Двух- [Ln]/[Борат] и трехкомпонентные [Ln]/[Борат]/[Al_iBu₃] системы на основе полученных комплексов продемонстрировали высокую эффективность в полимеризации изопрена и возможность получения полиизопренов с преимущественным содержанием 3,4-звеньев до 77.2 %.
4. Впервые продемонстрировано, что 1,3,5-триазапентадиенильный лиганд в бис(алкильных) комплексах [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y, Lu) координирован с ионом Y³⁺ и Lu³⁺ ранее неизвестным κ²-N,N'«амидинатным» способом. Синтез аналогичного бис(алкильного) комплекса скандия приводит к разрыву C–N связи 1,3,5-триазапентадиена и образованию биядерного моноалкильного комплекса Sc³⁺, координированного дианионным амидинатным лигандом {[μ²-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)N]Sc(CH₂SiMe₃)(THF)}₂.

5. Получены и структурно охарактеризованы бис(алкильные) комплексы РЗМ, стабилизированные κ^3 -N,N,O-гетероскорпионатным лигандом с дифенилфосфиноксидной группой $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$). Полученные соединения способны инициировать полимеризацию изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]/[\text{Al}i\text{Bu}_3]$ (Борат = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), приводя к образованию полимеров с содержанием 1,4-*цис* звеньев до 97.1 %.

6. Синтезированы и структурно охарактеризованы амидные комплексы $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ группой, проявляющие высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона. Установлено, что наилучшие результаты в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона были достигнуты при использовании системы $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$)/5*i*PrOH, которая позволяет проводить полимеризацию в контролируемом режиме и получать полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.3\text{--}1.9$).

7. Получены и структурно охарактеризованы боргидридные комплексы $[(\text{C}_3\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$), координированные N,N,N,O-тетрадентатным фенолятным лигандом. Установлено, что полученные соединения являются эффективными инициаторами полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона. В случае *rac*-лактида полученные соединения наряду с высокой скоростью полимеризации обеспечивают высокую степень контроля над молекулярными массами и узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.5$).

8. Синтезированы и структурно охарактеризованы гетеробиметаллические боргидридные ate-комплексы $[i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$, $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$), стабилизированные N,N,N- и N,N,O-тридентатными лигандами. Установлено, что полученные соединения проявляют каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида в мягких условиях. Комплекс $[i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ продемонстрировал наилучшие результаты в полимеризации *rac*-лактида, обеспечивая высокую степень контроля над молекулярными массами и узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.6$).

Большим успехом следует признать получение качественных кристаллов и рентгеноструктурных данных синтезированных комплексов лантаноидов, их анализ.

Несомненным достоинством работы является широкий охват различных типов металлов и их комплексов, что позволило провести системный анализ свойств этих перспективных соединений.

Достоверность. Несомненным достоинством работы является широкое использование автором комплекса современных методов исследования – физико-химических, в том числе спектральных (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации определялся гравиметрическим методом, молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ), микроструктура полимеров определялась с помощью ЯМР-спектроскопии; значения M_w/M_n и M_n определены с помощью гельпроникающей хроматографии, Степень конверсии rac-LA и $\epsilon\text{-CL}$ установлена методом ^1H ЯМР. Полученные данные служат подтверждением достоверности сделанных в работе выводов.

Оценивая в целом диссертационную работу Радьковой Н.Ю., следует отметить, что она вносит заметный вклад в развитие представлений о дизайне и стратегии получения комплексов лантаноидов с разнообразными N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- лигандами и создания катализаторов полимеризации на их основе.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Не совсем удачная формулировка цели работы и связанных задач: «Синтез, **исследование** строения и каталитической активности новых комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных полидентатными N, N, N-, N, N, O-, N, N, N, O- лигандами». Но исследование не может быть целью работы, поскольку все, что делает исследователь – и есть исследование, изучение, причем изучение само включает в себе цель. А какова цель этого исследования? Исследовать можно всю жизнь и ни к чему не прийти. Скорее, нужно было ставить целью «установление структуры получаемых комплексов и разработка катализаторов конкретных процессов на их основе» или что-то в этом духе.

2. После литературного обзора было бы логично сделать некоторое обобщение о проблемах, сложностях и нерешенных задачах, часть из которых диссертант будет решать в своем исследовании. Некоторое описание присутствует как преамбула раздела «Результаты и обсуждение», но оно написано слишком общими фразами, из которых неясно, почему именно выбранные полидентатные N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- лиганды и комплексы с ними позволят получить более эффективные катализаторы полимеризации (и какие проблемы полимеризации сегодня существуют), либо они будут обладать необычными структурными характеристиками, от которых следует ожидать каких-то пер-

спективных свойств. Соответственно, хотелось бы видеть наглядное сравнение полученных результатов по каталитической активности с литературными данными для каждого процесса. Что получилось? Лучше или хуже известных катализаторов или сопоставимо с ними? Какие характеристики наиболее удачные, в чем достигнуто превосходство, а над чем еще следует работать? Какие параметры катализаторов следует еще настроить и что изменить в структуре лигандов, или уже реализована «тонкая настройка их электронных и стерических свойств»? Или достигнутые параметры процессов превосходят все известные? Такие сравнения в работе есть, например на стр.129 для реакции гидросилилирования 1,5-гексадиена PhSiH_3 . На стр.101 упоминаются промышленные неодимовые катализаторы с высокой активностью, заметно превосходящей активность алкильных и хлоридных производных редкоземельных металлов, содержащих объемные лиганды, в реакции синтеза полиизопрена, но цифры не приведены. Есть отдельные сравнения и далее по тексту (например, на стр.111, 129), но анализировать их достаточно неудобно, поскольку не всегда ясно, за счет чего получен выигрыш или проигрыш. Было бы уместно обобщить все каталитические результаты диссертации в виде таблицы, сравнивающей ключевые характеристики разработанных новых лучших катализаторов (с указанием структуры) и известных (также с указанием структуры), чтобы подчеркнуть достоинства первых. Важно понять, какие изменения структуры лиганда и комплекса дали такие характеристики.

3. Не очень удачна запись объектов исследования как в автореферате, так и в диссертации в виде текстовых формул, которые иногда занимают целые строчки (стр.5 автореферата и 8 диссертации). Без представления структурных формул в конкретном месте работы понять природу комплекса очень затруднительно.

4. В тексте диссертации не так много опечаток и стилистических ошибок, как иногда бывает, но, тем не менее, они встречаются. Поскольку диссертация выполнена на русском языке, было бы разумно заменить в таблицах английские слова «trace», « $M_{n,calc}$ », а на графиках «calculated» и «found» (рис.14,15).

Необходимо отметить, что замечания носят лишь частный характер и несколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Автореферат в общем правильно отражает основное содержание диссертации, которая, в свою очередь, полностью опубликована в статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, причем в ведущих мировых журналах в предметной области (Dalton Transactions, Inorganica Chimica Acta, New Journal of Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry (2 статьи)).

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые каталитически активные элементоорганические структуры. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

Содержание диссертации Радьковой Н.Ю. полностью соответствует паспорту специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений в пунктах: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений. 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений. 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений. 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Полученные результаты диссертационной работы Радьковой Н.Ю. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области химии элементоорганических соединений, органической химии и катализа: Московский государственный университет им. М.Ю.Ломоносова (Химический факультет), ФБГУН Институт элементоорганической химии им. А.Н.Несмеянова РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФБГУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, ФБГУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН) и др.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Радьковой Н.Ю. соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года «О порядке присуждения ученых степеней» с в действующей редакции, а ее автор заслуживает присуждения ей искомой степени канди-

дата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Отзыв заслушан и обсужден на объединенном научном семинаре по направлениям органическая химия и химия элементоорганических соединений ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (протокол №1 от 20 декабря 2022 г.).

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник,
Заведующая лабораторией
физико-химии супрамолекулярных систем
(ФХСМС) Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова
КазНЦ РАН

Мустафина Асия Рафаэлевна

Я согласна на обработку моих персональных данных
23 декабря 2022

Руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова
– обособленного структурного подраз-
деления Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Феде-
ральный исследовательский центр «Ка-
занский научный центр Российской ака-
демии наук»
Член-корр.РАН, д.х.н., проф.

Карасик А.А.

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. (843) 273-45-73 (лаборатория ФХСМС)

Электронная почта: asiya@iopc.ru

asiyamust@mail.ru

