

## УТВЕРЖДАЮ

директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
металлоорганической химии им. Г.А.  
Разуваева Российской академии наук,



академик РАН, д.х.н. Федюшкин И.Л.

«09» ноября 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук

Диссертация «Комплексы лантаноидов, содержащие полидентатные N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- лиганды: синтез, строение, реакционная способность» выполнена в лаборатории Металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Радькова Наталья Юрьевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской

академии наук в лаборатории Металлокомплексного катализа в должности стажера-исследователя и младшего научного сотрудника.

К настоящему моменту соискатель закончил обучение в очной аспирантуре (срок обучения с 01.10.2015 по 30.06.2020 г) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по специальности 1.4.8 (02.00.08) – Химия элементоорганических соединений.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2022 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный руководитель – член-корреспондент РАН, д.х.н. Трифонов Александр Анатольевич, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

По итогам обсуждения сделано следующее заключение:

Выполненную соискателем квалификационную работу оценить как законченную и отражающую высокий уровень постановки соискателем задач и проведения им исследований.

Личное участие соискателя состоит в получении преобладающей части представленных результатов, а также их осмыслении и анализе.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований не вызывает сомнений. В ходе выполнения диссертационной работы Радьковой Н.Ю. были использованы современные методологические приёмы и методики международного уровня. Объектом исследования являются металлорганические соединения, которые обладают высокой реакционной способностью, чувствительны к кислороду и влаге, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом и выделением выполнялись с использованием

техники Шленка и главбокса. Состав и строение новых соединений были установлены с использованием спектральных (ИК, ЯМР), рентгеноструктурных (РСА) методов и были подтверждены элементным анализом. Эксперименты поставлены и выполнены методически грамотно, результаты строго обоснованы.

Новизна и ценность научной работы соискателем, заключается в следующем:

- Получен и охарактеризован ряд тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные группы  $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$  и  $C_6H_4Ph_2P(NPh)$ .
- Синтезированы и структурно охарактеризованы алкильные, амидные и боргидридные комплексы РЗМ с тридентатными амидинатными лигандами; исследованы строение, свойства и реакционная способность полученных комплексов.
- Установлено, 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 %.
- 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  $\kappa^2-N_2N'$  «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.

- Синтезирован ряд новых бис(алкильных) комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных гетероскорпионатным N,N,N,O-лигандом  $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CNP(O)Ph}_2$ .
- Установлено, что трехкомпонентные каталитические системы  $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]/[\text{Al}i\text{Bu}_3]$  (Борат =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ;  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) на основе полученных бис(алкильных) комплексов  $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP(O)Ph}_2]\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) обладают высокой каталитической активностью в реакции полимеризации изопрена и позволяют получать полимеры преимущественно 1,4-*цис* строения (до 97.1 % звеньев).
- Установлено, что полученные 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 редкоземельных элементов проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-LA и  $\epsilon$ -CL в мягких условиях, позволяя получать полиэфиры с высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности. Проведение полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -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.

На основании вышесказанного можно заключить, что тема диссертационной работы соответствует заявленной специальности 1.4.8.– Химия элементоорганических соединений, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений (химические науки) и полностью отражают их специфику.

Основная составляющая результатов диссертационной работы изложена в открытой печати в виде 5 статей в ведущих рецензируемых журналах:

- 1) Rad'kova N. Yu., Tolpygin A. O., Rad'kov V. Yu., Khamaletdinova N. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes coordinated by bulky tridentate amidinate ligands bearing pendant Ph<sub>2</sub>P=O and Ph<sub>2</sub>P=NR groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – P. 18572–18584.
- 2) Rad'kova N. Yu., Rad'kov V. Yu., Cherkasov A. V., Kovylyna T. A., Trifonov A. A. Lanthanide Bis(borohydride) Complexes Coordinated by Tetradentate Phenoxide Ligand: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 489. – P. 132–139.
- 3) Rad'kova N. Yu., Kovylyna T. A., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Amido rare-earth(iii) and Ca(ii) complexes coordinated by tridentate amidinate ligands: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of: *rac*-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – P. 7811–7822.
- 4) Rad'kova N. Yu., Kovylyna T. A., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Obedkov A. M., Trifonov A. A. Coordination Features of the 1,3,5-Triazapentadienyl Ligand in Alkyl Complexes of Rare-Earth Metals // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2390–2400.
- 5) Rad'kova N. Yu., Skvortsov G. G., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Kovylyna T. A., Ob'edkov A. M., Trifonov A. A. Bis(alkyl) Sc and Y Complexes Supported by Tri- and Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in  $\alpha$ -Olefin and Isoprene Polymerization // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2365–2373.

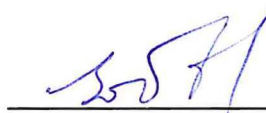
Материалы диссертации докладывались на «XX, XXIII, XXIV Нижегородских сессиях молодых ученых» (Нижний Новгород, 2015, 2018, 2019 г.), «XVIII Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков» (Нижний Новгород, 2015 г.), международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015), всероссийской конференции «IV российский день редких земель (с

международным участием)) (Москва, 2018 г., Нижний Новгород, 2019 г.), конференции «ИНЭОС OPEN SELECT» (Москва, 2018 г.), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород, 2019 г.), международной конференции «XXVIII Чугаевская конференция по координационной химии» (Туапсе, 2021), международной конференции «VII Russian Day of Rare Earth» (Казань, 2022).

Заключение принято на заседании научного семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. Присутствовало на заседании 40 чел. из них членов ученого совета 10 чел., докторов наук – 10 чел., кандидатов наук – 12 чел. Результаты открытого голосования: «за» – 40 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет; протокол заседания № 18 от «03» ноября 2022 г.

Председатель научного семинара, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории Металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

«09» ноября 2022 г.



Любов Д.М.

Контактная информация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН 603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49, Любов Дмитрий Михайлович. Тел. +7 920 2994927. E-mail: luboffdm@rambler.ru

Подпись Любова Д.М. заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН

к.х.н.



Шальнова К.Г.