

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 января 2023 г. № 1

О присуждении Радьковой Наталье Юрьевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы лантаноидов, содержащие полидентатные N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- лиганды: синтез, строение, реакционная способность» по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений принята к защите 22 ноября 2022 года (протокол заседания № 24) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр.1, приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Радькова Наталья Юрьевна, 05 марта 1991 года рождения.

В 2015 году соискатель окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

В 2020 году соискатель окончила программу подготовки научно-педагогических кадров в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород,

работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, в Лаборатории металлокомплексного катализа.

Диссертация выполнена в Лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, Трифонов Александр Анатольевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, директор. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа.

Официальные оппоненты:

Карлов Сергей Сергеевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры органической химии;

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Новых физико-химических проблем, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", Обособленное структурное подразделение Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном Калачевым А.А., чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», заключение составлено доктором химических наук, главным научным сотрудником, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Мустафиной Асией Рафаэлевной, указала, что диссертационная работа Радьковой Натальи Юрьевны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, несомненно, 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» в действующей редакции, а ее автор Радькова Н.Ю. заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Полученные результаты диссертационной работы Радьковой Н.Ю. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области химии элементоорганических соединений, органической химии и катализа: ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (Химический факультет), ФБГУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГАОУ ВО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФБГУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ФГАОУ ВО 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.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Работы по теме диссертации включают 2 статьи в журналах 1 квартиля. Диссертационное исследование представлено на 13 Всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

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 $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ and $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR}$ groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – P. 18572–18584.
2. Rad'kova N. Yu., Kovylyina 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 ϵ -caprolactone // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – P. 7811–7822.
3. Rad'kova N. Yu., Kovylyina 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.
4. Rad'kova N. Yu., Skvortsov G. G., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Kovylyina 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 α -

olefin and isoprene polymerization // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2365–2373.

На диссертацию и автореферат **поступили отзывы от:** 1. Рожкова А.В., к.х.н., ассистента кафедры физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета; 2. Нючева А.В., к.х.н., заведующего научно-исследовательской лабораторией химии природных соединений и их синтетических аналогов, доцента кафедры органической химии, Химического факультета, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»; 3. Седова И.В., к.х.н., заведующего химико-технологическим отделом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН; 4. Конченко С.Н., д.х.н., профессора, заведующего лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук и Афонина М.Ю., к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; 5. Шарипова Г.Л., д.х.н., профессора, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и Якуповой С.М., к.х.н., научного сотрудника лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 6. Милаевой Е.Р. д.х.н., профессора, заведующего кафедрой медицинской химии и

тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Никитина Е.А., к.х.н., младшего научного сотрудника кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Радьковой Н.Ю. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе получены новые металлорганические соединения редкоземельных металлов с азот и азот-кислородными гетероскорпионатными и амидинатными лигандами, а также разработаны методы стабилизации высоко реакционноспособных комплексов методами молекулярного дизайна и изучение возможности их использования в качестве предкатализаторов полимеризации изопрена, *рац*-лактида и ϵ -капролактона, а также гидросилилирования олефинов. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания:

- 1) Есть ли возможность «настройки» комплекса РЗЭ или всей каталитической системы на его основе, чтобы достичь 100 % селективности в строении каждого мономерного звена в итоговом полимере?
- 2) На с. 18 автореферата есть следующее утверждение «Согласно данным ГПХ, все полимерные образцы, полученные в присутствии алкильных комплексов характеризуются мономодальным распределением и достаточно узким молекулярно-массовым распределением». Если в данном случае речь

идет о разных распределениях, то следует точно указать, какое распределение является мономодальным.

3) При описании экспериментов по оценке каталитической активности синтезированных комплексов в реакциях гидросилилирования стирола следовало бы привести каталитическую активность в единицах TON и TOF для возможности сравнения с литературными данными.

4) При рассмотрении полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона утверждается, что «Полимеризация проходит в контролируемом режиме: теоретически рассчитанные и экспериментально найденные молекулярные массы образцов имеют близкие значения». К сожалению, из текста автореферата непонятно, каким образом проводились расчеты ММ характеристик и какие допущения при этом использовались.

5) Формулировка «гетеробиметаллические ate-комплексы лантаноидов» избыточна по информации.

6) В тексте автореферата встречается некоторая несогласованность используемой терминологии, например, *rac*-лактид обозначен в тексте тремя различными способами.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что д.х.н., профессор Карлов С.С. является крупным специалистом в области органической, элементоорганической химии, в том числе в синтезе и исследовании эффективных инициаторов полимеризации циклических эфиров, превосходящих по своим характеристикам используемые в настоящее время для синтеза полилактида и поликапролактона, а д.х.н., Мартынов А.Г. – крупный специалист в области органической химии, в том числе в области синтеза и исследований полифункциональных производных и их металлокомплексов. Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – Обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр

"Казанский научный центр РАН" – проводятся исследования в области элементоорганической химии, в том числе, в области металлорганического катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза новых алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов, содержащих полидентатные азотные и азот-кислородные лиганды различного строения, в том числе скорпионатного типа, а также оптимальные условия проведения каталитических реакций с участием полученных комплексов;

доказана перспективность использования полученных комплексов лантаноидов в качестве предкатализаторов в реакциях полимеризации изопрена, *rac*-лактида и ϵ -капролактона, гидросилилирования олефинов;

установлено, что полученные производные редкоземельных металлов проявляют высокую каталитическую активность (полимеризация диенов и циклических эфиров, гидросилилирование олефинов) и могут быть применены в практически значимых реакциях;

предложены лигандные системы, существенно повышающие термическую и кинетическую стабильность высокореакционных алкильных комплексов редкоземельных металлов и позволяющие получать эти соединения с хорошими выходами;

исследована специфика координации полидентатных N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O-лигандов на ионы редкоземельных металлов, обладающих большими ионными радиусами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что совокупность результатов исследования вносит фундаментальный вклад в решение актуальной проблемы разработки методов стабилизации высоко реакционноспособных комплексов методами молекулярного дизайна, **изложены** результаты исследования строения и каталитической активности, полученных алкильных, амидных и боргидридных

комплексов, **установлено**, что конструирование координационной сферы иона металла методами молекулярного дизайна в комплексах редкоземельных металлов позволяет добиться высокой степени контроля над процессом полимеризации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны эффективные катализаторы полимеризации изопрена, *рац*-лактида, ϵ -капролактона и гидросилилирования олефинов, а также методы контроля над процессом полимеризации, позволяющие получать полимеры с заданными свойствами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^7Li , ^{29}Si , ^{31}P спектроскопия, элементный анализ), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;

теория построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных методикам синтеза производных трехвалентных лантаноидов, исследованию их каталитической активности, что представлено в литературном обзоре; использованы известные подходы к синтезу целевых соединений, методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам; установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: в анализе литературных данных, постановке задач исследования, разработке подходов к их решению, выборе

методов, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов, написании публикаций.

В ходе защиты диссертации были заданы следующие вопросы:

- 1) При проведении полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона наблюдаются высокие молекулярные массы полученных полимеров. С чем связано это явление? Теоретически рассчитанная молекулярная масса говорит о том, что на одном металлоцентре растёт одна полимерная цепь? Если не использовать амидинатный лиганд, а взять трис(амидные) комплексы редкоземельных металлов, получится то же самое?
- 2) Какова роль спирта в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона? Чем изопропанол отличается от трет-бутанола?
- 3) Известно ли из литературы, что на данных системах активно и селективно проходит полимеризация изопрена или это уникальное свойство ваших лигандов? Насколько устойчивы полученные каталитические системы? Были ли проведены эксперименты с определением числа циклов, которые позволяют полимеризовать данные каталитические системы?
- 4) Полученные комплексы, содержащие бидентатный амидинатный лиганд, проявляют низкую активность в полимеризации изопрена, но введение донорной группы позволило повысить активность. Использование алкильных комплексов, содержащих триазапентадиенильный лиганд, в котором отсутствует дополнительная группа, приводит также к высокой селективности процесса полимеризации. С чем связана активность соединений? Чем отравляется катализатор в системах, когда активность низкая?
- 5) С экономической точки зрения, насколько своеобразно заниматься редкоземельными металлами? Поясните достоинство ваших объектов?
- 6) Не проводились ли каталитические тесты добавления изопропилового спирта к реакционной массе амидного комплекса и лактида?

Соискатель Радькова Н.Ю. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы.

1) Вследствие медленного инициирования процесса полимеризации амидными группами, связь Ln–N менее активна, чем Ln–O. Также увеличение или уменьшение M_n полученных полимеров зависит от побочных процессов, например, реакций переэтерификации. В этом случае – да, потому что полученный комплекс содержит одну амидную группу. В случае трисборгидридных ate-комплексов на одном металлоцентре растет три полимерные цепи. Нет, не получится то же самое, потому что полимеризация на трисамидах (трисизопропоксидах) идет намного хуже, чем на наших каталитических системах, отсутствует контроль над молекулярными массами, и полученные полимеры имеют высокие индексы полидисперсности. При использовании лиганда удастся получать полимеры с хорошим соотношением экспериментальных и рассчитанных молекулярных масс и достаточно узким молекулярно-массовым распределением.

2) Изопропиловый спирт применяется в полимеризации *rac*-лактида, во-первых, для получения изопропоксидного комплекса и, во-вторых, в качестве передатчика цепи при добавлении 1 и 5 эквивалентов спирта, соответственно. При добавлении 5 эквивалентов изопропанола наблюдаются более близкие экспериментальные и рассчитанные молекулярные массы. При добавлении трет-бутанола играют роль стерические факторы, объём каталитической частицы и подход мономера и его координация на металл.

3) В литературе известны похожие каталитические системы, позволяющие проводить полимеризацию изопрена. Исследовательские группы, которые работают с лантаноидами и проводят полимеризацию изопрена, отмечают, что на активность и селективность процесса полимеризации влияет объём лигандной системы и природа алкильной группы. Для *rac*-лактида в литературе также известны примеры, содержащие тетрадентатные лиганды, и трисборгидридные соединения редкоземельных металлов. Наши

каталитические системы устойчивы, мы проводили ЯМР, выясняли природу каталитической частицы, далее проводили полимеризацию. В случае полимеризации изопрена на алкильных комплексах определяли TOF и TON, TOF = 800.

4) Полученные алкильные комплексы не являются истинными катализаторами. Из механизма видно, что к диалкильному комплексу добавляют борат, и получается моноалкильный катионный комплекс. Взаимодействием с Al_iBu_3 мы получаем гетеробиметаллический катионный комплекс с двумя мостиковыми алкильными группами, который является истинным катализатором. Объем данной лигандной системы влияет на селективность. Объем лигандной системы приводит к координации мономера на металлоцентр и селективности процесса полимеризации. Активность зависит от устойчивости данного диалкильного комплекса.

5) Полимеризацией изопрена мы получаем полимеры с высокими молекулярными массами и содержанием 1,4-цис звеньев до 98.5 %. В случае полимеризации в промышленности с использованием катализаторов Циглера-Натта сложность заключается в точном добавлении всех реагентов. В случае *rac*-лактида и ϵ -капролактона соединения лантаноидов нетоксичны и могут применяться в медицине. Также стоит отметить, что удается достигнуть на наших комплексах хорошего контроля над молекулярными массами полученных полимеров, чего сложно достигнуть в промышленности.

6) К сожалению, экспериментов добавления изопропилового спирта к реакционной массе амидного комплекса и лактида не проводили. Во всех каталитических тестах к комплексу добавляли изопропиловый спирт, определяли методом ЯМР, образование изопропоксидного комплекса, после чего добавляли *rac*-лактид.

На заседании 26 января 2023 г. диссертационный совет принял решение за разработку методов синтеза новых высоко реакционноспособных алкильных, амидных, боргидридных комплексов редкоземельных металлов с

полидентатными N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O-лигандами, исследования их строения и свойств, а также создания на их основе новых эффективных катализаторов реакций полимеризации изопрена, циклических эфиров, гидросилилирования олефинов, вносящих значительный вклад в развитие элементоорганической химии, присудить Радьковой Н.Ю. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
Диссертационного совета 24.1.161.01.
д.х.н.



Любимов Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.61.01
к.х.н.

Ольшешская Ольшешская Валентина Антоновна

26 января 2023 г.