

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

**Христолюбова Дмитрия Олеговича**

**“Синтез, строение и реакционная способность комплексов  
редкоземельных металлов и кальция с тридентатными и  
фенилметанидными лигандами”,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационное исследование Христолюбова Д. О. посвящено фундаментальной проблеме – изучению природы связи металл-углерод в комплексах редкоземельных металлов и кальция. Особое внимание в работе уделено изучению и сравнению реакционной способности и каталитической активности алкильных комплексов кальция и редкоземельных металлов в степени окисления +2.

*Актуальность темы диссертационной работы* обусловлена большим интересом, проявляемым в последние годы к изучению производных двухвалентных лантанидов и кальция, исследованию их реакционной способности и каталитической активности. Актуальным с фундаментальной точки зрения и потенциально ценным с прикладной является развитие представлений о возможностях металл-промотируемых реакций. Несомненную практическую значимость диссертации Д. О. Христолюбова составляет успешное применение производных кальция и редкоземельных металлов в степени окисления +2 в качестве *пре*-катализаторов в трудноосуществимых каталитических реакциях, таких как селективная активация малореакционноспособных C-H связей при  $sp^3$ -гибридном атоме углерода, а также активация связей Si-H, P-H и S-H в реакциях присоединения к ненасыщенным субстратам.

*Литературный обзор* диссертации посвящен описанию комплексов редко- и щелочноземельных металлов, содержащих  $\alpha$ -арилалкильные лиганды,

такие как бензильные и дифенилметанидные лиганды. Обзор хорошо написан и дает достаточно полное представление о современном уровне достижений в данной области.

*Обсуждение результатов* логически поделено на три раздела в соответствии с тематикой описываемых исследований.

Первый раздел посвящен синтезу дифенилметанидных комплексов щелочных металлов, которые были использованы в качестве исходных соединений.

Второй раздел посвящен изучению строения и реакционной способности бис(дифенилметанидных) комплексов  $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}$  и  $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$ ). Особое место занимает исследование каталитической активности полученных соединений в реакциях присоединения аленов и алкинов по связям  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ,  $\text{Si-H}$ ,  $\text{P-H}$  и  $\text{S-H}$ .

Третий раздел посвящен синтезу дифенилметанидных комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3. Исследованы обменные реакции трихлоридов редкоземельных металлов с дифенилметанидами щелочных металлов. Показано влияние ионного радиуса лантанида на направление протекания таких реакций и строение образующихся продуктов. Соискателем получена серия гетеролептических монохлор-бис(дифенилметанидных) комплексов  $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$ ),  $[(3,5\text{-tBu}_2\text{-2-MeOC}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$ ; гетеролептических алкил-дифенилметанидных комплексов  $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$ ); редкие примеры гетеролептических дифенилметанид-гидридных комплексов  $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$ ) редкоземельных металлов в степени окисления +3.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов, включая ЯМР-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ. Высокая реакционная способность исследуемых

диссертантом комплексов, тщательность выполнения эксперимента, особенно синтеза, характеризуют диссертанта как высококвалифицированного экспериментатора.

Представленная работа является серьезным, современным и хорошо аргументированным исследованием. Текст диссертации и автореферата хорошо продуман и ясно и логично изложен. К работе нет принципиальных замечаний. Однако следует отметить некоторые моменты критического характера:

1. В разделе 2 обсуждения результатов приведены исследования каталитического присоединения алкенов и алкинов по связям C-H, Si-H, P-H и S-H. Был выбран ряд субстратов, но автору не удалось показать высокой эффективности каталитических систем, характеризующихся высокими степенями конверсии в сочетании с низкой загрузкой катализатора, коротким временем реакции, применимостью каталитической системы для широкого круга субстратов. Возможно, в работе получены первые результаты, которые станут начальной точкой поиска в этом направлении.
2. В тексте диссертации допущена терминологическая неточность « $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридных C-H связей». Термин гибридизация относится к атому и орбиталям. Корректной формулировкой в этом случае является «C-H связи при  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридных атомах углерода».
3. В диссертации и автореферате во всех схемах обозначения условий протекания, растворителей, реагентов приведены на английском языке. Полагаю, что это стало следствием простого переноса из уже опубликованных статей. Что, по большому счету, характеризует работу с положительной стороны.

Высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертационная работа Христолюбова Д.О. изложена на 193 страницах машинописного текста. Список использованной литературы содержит 256 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

Результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных журналах, с качественным международным рецензированием, что однозначно определяет ее высокий уровень.

Публикации Христолюбова Д.О. по материалам работы и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Диссертационная работа Христолюбова Дмитрий Олеговича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Химический факультет МГУ

Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Кафедра органической химии, ведущий научный сотрудник

Доктор химических наук, профессор РАН

Михаил Сергеевич Нечаев

Телефон: +7 903 2506080

Адрес электронной почты: [mikhail.s.nechaev@hotmail.com](mailto:mikhail.s.nechaev@hotmail.com)



Подпись Нечаева М. С. удостоверяю:

Декан химического факультета

МГУ им. М. В. Ломоносова,

член-корреспондент РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич



29.04.2022