

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Филиппова Олега Андреевича "ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП: ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И УЧАСТИЕ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА"**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 - Физическая химия и 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа О.А. Филиппова посвящена масштабному исследованию природы и свойств водородных связей (ВС), образованных с участием элементоорганических соединений, а также роли таких ВС в реакциях с переносом ионов водорода. Химические процессы, включающие миграцию протона и гидрид иона, а также трансформацию молекулы H_2 в координационной сфере металла, являются основой важнейших каталитических реакций гидрирования и дегидрирования, активации H_2 комплексами металлов и превращений, обеспечивающих создание перспективных систем для получения и хранения водорода. В связи с этим в последние годы возрос интерес к реакциям протонирования с участием гидридных комплексов металлов. Особое внимание такие процессы стали привлекать после открытия в 90-х годах прошлого века диводородных связей (ДВС), которые, как оказалось, могут играть определяющую роль в формировании ключевых интермедиатов в реакциях гидридов переходных металлов. В то же время, к моменту начала диссертационной работы мало было известно о ДВС с участием гидридов элементов главных подгрупп. С другой стороны, оставались открытыми вопросы, касающиеся природы межмолекулярных взаимодействий, с участием гидридов переходных металлов, являющихся источниками протонов и гидрид-анионов. С этим связана необходимость детального исследования электронного строения и спектральных свойств таких систем, а также роли комплексов р- и d-элементов, содержащих ВС и ДВС, в реакциях с переносом ионов водорода и выделением H_2 , имеющих огромное значение для многих химических и биохимических процессов. Таким образом, становится очевидной **актуальность** и **научная значимость** темы диссертационной работы. Широкий масштаб проведенных исследований определяется многоплановыми целями, поставленными автором:

- изучение природы водородно связанных комплексов с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп;
- выявление факторов, влияющих на структурные, спектральные и энергетические характеристики комплексов;

- установление влияния межмолекулярных взаимодействий на характер гетеролитической активации МН (ЕН) и ХН связей;
- установление механизмов реакций с миграцией ионов водорода и выделением молекулярного водорода.

Работа выполнена в Лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН, которая внесла существенный вклад в развитие представлений о ДВС, во многом определяющий современный мировой уровень исследований в данном направлении. Высокая значимость проведенных работ подтверждается их поддержкой ведущими российскими (РФФИ, РНФ) и международными (INTAS, ЕС) научными фондами. Диссертация состоит из введения, обсуждения результатов, которое включает 10 глав, экспериментальной части, выводов и списка литературы (304 наименования). Она изложена на 298 страницах содержит 148 рисунков, 25 схем и 86 таблиц.

Во введении автором обосновывается актуальность проблематики диссертационной работы, четко формулируются цели исследования, его научная и практическая значимость, личный вклад соискателя, а также приводится информация об апробации работы и публикации результатов.

Главы, посвященные обсуждению результатов, можно объединить в 3 группы, соответствующие основным направлениям проводимых исследований. Первое направление (Главы 1-3) представляет собой детальное изучение строения и спектральных свойств комплексов гидридных производных бора, алюминия и галлия с водородными и диводородными связями. В первой главе обсуждаются структурные, спектральные и энергетические параметры ДВС комплексов простых гидридов (BH_4^- , AlH_4^- и GaH_4^-) с разнообразными протонодонорами. Раздел 1.1 посвящен изучению ДВС с участием аниона GaH_4^- . Автором впервые экспериментально зарегистрированы и охарактеризованы диводородно связанные комплексы тетрагидрида галлия. Оказалось, что протоноакцепторная способность гидридных лигандов GaH_4^- выше, чем у гидридов бора.

Несомненное достоинство диссертационной работы состоит в широком привлечении квантово-химических расчетов высокого уровня для изучения исследуемых объектов. Результаты теоретического анализа ДВС тетрагидридов элементов 13 группы обсуждаются в разделе 1.2. Автором получены уникальные данные, касающиеся структуры, распределения электронной плотности и энергетических характеристик таких систем. Установлены параметры, определяющие качественное сходство структуры и электронного строения ДВС комплексов гидридов со спиртами (сравнительно короткое расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$, линейное расположение атомов во фрагменте $\text{OH}\cdots\text{H}$, небольшая величина переноса заряда от EH_4^- к HOR , рост отрицательного заряда на гидридном водороде, а также более высокая чувствительность основных характеристик ДВС к силе протонодонора).

Наиболее интересны проявления ДВС в колебательных спектрах комплексов. В разделе 1.3 приведены результаты теоретического и экспериментального исследования нормальных колебаний комплексов с ДВС. В частности, квантово-химические расчеты позволили предсказать, в какой области ИК спектра должны присутствовать низкочастотные валентные колебания ν_6 межмолекулярной $H\cdots H$ связи, определить их характеристичность и зависимость ν_6 от прочности и длины связи $H\cdots H$. Это помогло впервые зарегистрировать данное колебание в экспериментальных спектрах ДВС комплексов BH_4^- с фторированными спиртами.

Во второй главе автор проводит сопоставление способности соединений, обладающих несколькими протоноакцепторными центрами, к образованию различных типов ВС. В ходе выполнения работы удалось экспериментально определить термодинамические параметры (ΔH^0 , ΔS^0) ДВС и классических ВС, а также факторы основности широкого круга гидридов элементов 13 группы, что дало возможность проанализировать конкуренцию различных центров образования водородных связей. Принципиальное значение имеет обнаруженное диссертантом различие изменений энтропии при образовании комплексов с классической и неклассической водородной связью. Данный фактор определяет доминирование комплексов с ДВС при повышенных температурах, несмотря на меньшие значения ΔH^0 .

В третьей главе рассмотрены ДВС в комплексах триметиламин алана с широким набором моно- и бидентатных ХН-кислот. Впервые определены условия образования комплексов, структурные, спектральные и энергетические характеристики связей $AlH\cdots HX$. Обнаружено, что ДВС в этом случае имеют меньшую прочность, чем в системах на основе AlH_4^- , но за счет кислотного центра (атом Al) может образоваться связь $Al\cdots O$ с кислородсодержащими протонодонорами. В заключительном разделе Главы 3 показано, что ДВС комплексы выступают в роли интермедиатов реакций алкоголиза, и аминализа Me_3N-AlH_3 , сопровождающихся выделением молекулярного водорода.

Следующее направление исследований диссертанта (Главы 4 - 6) связано с изучением ВС, образованных с участием гидридов переходных металлов. Такие системы обладают двумя потенциальными протоноакцепторными центрами – это электроны M-H связи и неподеленные d-электронные пары атома металла. Автором обнаружено, что увеличение электронодонорных свойств металла приводит к изменению направленности водородной связи и образованию бифуркатных ДВС комплексов, где протон спирта взаимодействует с обоими центрами металлгидридного фрагмента. Усиление взаимодействия с атомом металла приводит к наблюдаемому экспериментально переходу кинетического продукта протонирования от неклассического комплекса с ДВС для Fe и Ru к классическому полигидриду

для Os. Оказалось, что полученные результаты по искажению диводородной связи и соотношению заселенностей контактов $H\cdots H$ и $M\cdots H$ легко объяснить, используя энергии связывающих молекулярных орбиталей гидридных комплексов. Исследованные автором системы, состоящие из гидридного производного платины с тридентатным NNC-лигандом и ROH, представляют собой первый пример комплексов с ВС по атому металла в присутствии гидридного лиганда.

В Главе 5 на примере комплексов $CpM(CO)_3H$ ($M=Mo, W$) автор убедительно показывает, что при образовании ВС гидриды переходных металлов могут выступать в роли не только оснований, но и кислот, причем протонодонорная способность исследуемых гидридов сопоставима со свойствами таких СН-кислот, как CH_2Cl_2 и $CHCl_3$. В шестой главе раскрываются условия проявления кислотных или основных свойств гидридами d-элементов, обусловленные поляризацией связи металл-водород. Обнаружено, что природа орбитальных взаимодействий в комплексе определяет направление реакции переноса иона водорода. Найдено объяснение уникального поведения гидридных комплексов $CpMH(CO)_3$ - оно связано с подвижностью электронной плотности связи M-H, которая смещена в сторону металла, но легко перераспределяется при образовании комплексов с основаниями или кислотами Льюиса.

Третье направление диссертационного исследования (Главы 7 - 10) включает детальный анализ механизмов реакций переноса протона с участием водородно-связанных комплексов в качестве ключевых интермедиатов. В седьмой главе обсуждается перенос протона от гидридов $CpMH(CO)_3$ к органическим основаниям. Экспериментальные термодинамические параметры свидетельствуют об энергетическом профиле реакции, в котором первый минимум принадлежит ВС-комплексам, а второй - ионным парам. Квантово-химические расчеты позволили оценить энергетический барьер между двумя минимумами в различных средах. Подробно проанализированы эффекты сольватации, обусловленные ВС между молекулами растворителей разной полярности и участниками реакции на отдельных стадиях.

Глава 8 посвящена изучению механизмов алкоголиза и протонирования гидридов элементов 13 группы. На основе расчетов в рамках DFT и MP2 впервые оптимизированы структуры участников реакций и переходных состояний, построены энергетические профили процессов. Определены теоретические и экспериментальные активационные параметры. В случае триметиламин алана обнаружено влияние второй молекулы спирта как бифункционального катализатора, который существенно облегчает перенос протона и выделение водорода. В разделах 9.1 и 9.2 девятой главы диссертации рассмотрен механизм дейтерообмена с участием апикального и экваториального атомов водорода *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при

использовании CH_3OD в качестве источника дейтерия. Выявлено образование диводородно-связанных аддуктов с одной и несколькими молекулами метанола и наличие переходных состояний с ДВС. Найденные закономерности оказались применимыми и к процессам дейтерообмена с участием гидридного производного молибдена (раздел 9.3). В десятой главе рассмотрен процесс переноса протона между двумя гидридами переходных металлов. Установлено, что координате данной реакции соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра. Интересно, что в соответствующем переходном состоянии удлинённая молекула H_2 связывает между собой два атома металла очень необычным “*end-on*” мостиком. На основе исследований колебательных спектров реакционной системы впервые найдены экспериментальные активационные параметры процесса.

В Экспериментальной части описаны источники получения объектов исследования, особенности очистки и хранения реагентов, техника и методики спектральных измерений, детали квантово-химических расчетов. В заключение приведены выводы, основанные на результатах исследований.

Диссертационная работа в целом представляет собой обобщение огромного объема экспериментальных и теоретических данных, полученных автором лично и под его руководством (О. А. Филипповым подготовлено 3 кандидата наук). **Новизна** результатов не вызывает сомнений, как и их высокая **практическая значимость**. В диссертации разработан новый комплексный подход к исследованию реакций с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп, включающий уникальное сочетание спектральных и расчетных методов. Впервые изучено электронное строение ВС комплексов гидридов с привлечением комбинации индикаторов, определяющих орбитальные взаимодействия (МО, НВО), топологию электронной плотности (параметры ρ , $\nabla^2\rho$, ε в критических точках связей), энергетические характеристики (плотность локальной электронной энергии, частоты нормальных колебаний). Обнаружены ранее неизвестные ДВС комплексы с участием гидридов галлия и алюминия. Впервые установлены механизмы реакций переноса протона к тетрагидридам элементов 13 группы и дейтерообмена через ДВС интермедиаты и определены соответствующие термодинамические и активационные параметры. Найдены новые закономерности, определяющие влияние природы металла в комплексе и протонодонора на характер протекания процессов переноса ионов водорода. Впервые зафиксировано образование ВС комплексов по атому металла в присутствии гидридного лиганда, ВС между нейтральными гидридами переходных металлов в качестве протонодоноров и органическими основаниями, ДВС между двумя нейтральными гидридами переходных металлов. Результаты диссертационной работы обеспечивают качественно новый уровень понимания природы водородных связей и их роли в

механизмах химических реакций с участием гидридов переходных и непереходных элементов. Разработанные методы и подходы уже нашли применение в исследованиях каталитических процессов гидрирования и дегидрирования, имеющих важное практическое значение.

К диссертационной работе нет принципиальных и серьезных замечаний. В качестве недостатков можно отметить следующие моменты.

1) Понятно, что очень непросто структурировать обсуждение такого большого объема экспериментальных и расчетных данных. Тем не менее, нельзя сказать, что автором предприняты все необходимые усилия в этом направлении. Структура диссертации недостаточно упорядочена. После Введения, перед Главой 1, вставлен обособленный раздел, посвященный методам исследования ДВС и представляющий собой сильно сокращенный (5 с. текста) вариант литературного обзора. Обоснованность выделения данного материала в таком виде в самостоятельный раздел вызывает сомнения. Более логично было бы включить его в последующие главы.

В первой и второй главе обсуждения результатов присутствуют пронумерованные разделы, отсутствующие в оглавлении (например, 1.2.1 - 1.2.4, 1.3.1, 1.3.2, 2.2.1, 2.2.2). Материал по главам распределен очень неравномерно. В частности, Глава 2 содержит 56 страниц, Глава 6 – 4 страницы. Было бы разумнее объединить Главы 4 - 6. Параграф «Спектральное исследование» раздела 1.1 и параграф «Спектроскопические характеристики диводородно связанных комплексов» раздела 1.2 более логично было бы поместить в раздел 1.3, названный «ИК спектральное и квантовохимическое изучение нормальных колебаний диводородно связанных комплексов».

2) После Введения в диссертации приведен список принятых сокращений (с.8). Однако далеко не все используемые аббревиатуры в него попали (к примеру, ТОФО, ТМАА, ТеХА, ПФА, ТФЕ и др.). Нередко одни и те же объекты обозначены по-разному, что затрудняет восприятие материала. В частности, протонодоноры обозначены через ХН, RXH, ROH (даже для бескислородных комплексов), один и тот же лиганд – через $dpre$ (с. 134, 136) и dpe (с. 134, 162, 164), натуральные заряды – через NBO и NPA, энергия водородной связи – через E_{HH} (табл. 5, 40, 42, 67), E_{BC} (табл. 26, 31, 40, 41, 49) и ΔE_{BC} (табл. 54).

3) Для некоторых рисунков, таблиц и разделов отсутствуют единицы измерения приводимых параметров (см. рис.6, Табл.5 автореферата, рис. 32, табл.8, 25, 31, 37, 38, 49, 72, 77, 78, раздел 1.2 (с.22) диссертации). Сложно понять, о каких термодинамических характеристиках идет речь в табл. 27 (с.82). В качестве единиц измерения энергии в работе используются как ккал моль⁻¹, так и кДж моль⁻¹. Применение кДж моль⁻¹ в разделе 2.4 обосновывается тем, что при этом «относительно небольшие различия в энергиях становятся более очевидными». Однако замена калорий на джоули никак не влияет на степень

расхождения расчетных и реальных энергетических параметров. В результате в разделе 2.4 довольно подробно обсуждаются (с. 102) причины более выгодной конформации **9б** по сравнению с **9а**, хотя разность их энергий составляет всего 2.7 кДж моль⁻¹, или 0.6 ккал моль⁻¹ (такая разность легко может изменить знак при использовании другого уровня расчета).

4) Автором найдены линейные зависимости энергии водородной связи от факторов кислотности протонодоноров (рис. 6, 24, 33 диссертации), но нигде не приведены соответствующие корреляционные параметры. В подписях к некоторым рисункам (рис. 13, 15, 21, 22, 26 – 30, 42) отсутствуют условия записи спектров (растворитель, концентрация или температура). Рис. 57 не позволяет определить, комплексы какого металла оптимизировались.

5) В работе часто используются данные, полученные в рамках теории Р. Бейдера (электронная плотность в критических точках, плотность локальной потенциальной энергии, эллиптичность), но не анализируются соответствующие заряды на атомах. Было бы интересно сравнить тенденции в изменении зарядов, выявленные в приближениях NBO и AIM.

6) В Экспериментальной части автор пишет о расчетах энергии комплексообразования с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE). Соответственно, в табл. 44 и 48 для гидридов переходных металлов приведены значения ΔE_{BSSE} , которые по абсолютной величине ниже, чем ΔE_{ZPVE} , рассчитанные без учета этой поправки. В то же время, для гидридов элементов 13 группы (табл. 5, 26) приводятся только величины $-\Delta E_{ZPVE}$, которые завышены по сравнению с экспериментальными значениями, определенными из ИК спектров. Расчет $-\Delta E_{BSSE}$ обеспечил бы лучшее согласие с экспериментом для этих соединений.

7) В тексте диссертации встречаются опечатки и технические ошибки. Так, не очень ясно, что называет автор "несвязывающей орбиталью связи ХН" (с.23, 132). Знак $\Delta\nu(\text{ХН})$ (табл. 35) должен быть изменен. На рис. 58 (с.126) кривые в левой и правой части не соответствуют друг другу. Термин «величина энтропии» комплексов в четвертом выводе работы (с. 279 диссертации, с. 40 автореферата), использован некорректно, необходимо было использовать термин «абсолютная величина изменения энтропии».

Все эти замечания несущественны, не затрагивают сути диссертационной работы и выводов, обоснованность которых не вызывает сомнений. Они не влияют на общую исключительно высокую оценку диссертации, которая является завершенным научным исследованием и результаты которой представляют собой крупное научное достижение в области физической и элементоорганической химии. Достоверность полученных результатов обеспечивается высокопрофессиональным использованием автором

современных экспериментальных и теоретических методов исследования. Она подтверждается многочисленными публикациями в ведущих международных научных изданиях, имеющих самые высокие рейтинги. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему проведенных исследований и уровню полученных результатов диссертационная работа О. А. Филиппова полностью отвечает требованиям, которые предъявляются «Положением о присуждении ученых степеней» (пп.9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013, к докторским диссертациям. Олег Андреевич Филиппов, безусловно, заслуживает присуждения ему степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04-физическая химия и 02.00.08-химия элементоорганических соединений. Автореферат и приведенная в нем 31 публикация по теме исследования полно и правильно отражают содержание диссертации.

Кетков

Кетков С.Ю.

«25» мая 2017 г.

Официальный оппонент: Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией Наноразмерных систем и структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49. Тел.: (831)4627370. Электронная почта: sketkov@iomc.ras.ru

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова