

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Филиппова Олега Андреевича «Водородные связи гидридов переходных металлов и элементов главных групп: природа взаимодействия и участие в реакциях переноса протона», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Олега Андреевича Филиппова посвящена рассмотрению вопросов, лежащих в одной из наиболее актуальных областей элементоорганической химии, – процессам гидрирования/дегидрирования, переноса протона и высвобождения водорода с помощью металлокомплексов. Помимо фундаментального интереса к таким процессам, не вызывающая вопросов актуальность тематики работы определяется еще и её практической значимостью, т.к. различные гидриды элементов главных групп, в т.ч. гидриды бора, являются перспективными системами для хранения и получения водорода. Одной из главных задач работы было построение с помощью ИК спектроскопии и квантово-химических методов детальной модели элементарных процессов образования диводородных связей, перехода протона в них и выделения молекулярного водорода. Структура, профили путей реакции и кинетика процессов рассматривались для широкого набора молекулярных систем.

Степень обоснованности и новизны результатов целесообразно рассмотреть по разделам основного содержания работы. В первом разделе на примере комплексов $\text{BH}_4^- \text{AlH}_4^-$ и GaH_4^- с различными донорами протона показана применимость для диводородных связей E–H…H–OR структурных, геометрических и спектральных (ИК) критериев, выработанных ранее для анализа соединений с «классическими» водородными связями. Проанализированы топологические особенности электронной плотности комплексов, влияние полярности среды и эффекты кооперативности (для комплексов состава 1:2). Установленные закономерности используются далее на протяжении работы и, по всей видимости, могут быть обобщены на более широкий набор гидридных акцепторов протона. Второй раздел посвящен конкуренции между гидридными и «классическими» акцепторами протона в составе одного комплекса. Рассмотрен ряд комплексов, имеющих как неподелённую пару на атоме азота группы CN, так и боргидридный фрагмент (в т.ч. наонагидро-клозо-декаборатный). Показана важность энтропийного фактора в определении положения равновесия между комплексами типа N…HO и BH…HO. Третий раздел переключается по постановке задачи и по полученным результатам с первым, но главным объектом исследования выбран триметиламин алан. Интересной особенностью рассмотренной системы является возможность конкурентного образования комплексов типа Al…O. Также показано, что с группой –NH₂ замещенного анилина алан

образует циклические комплексы с двумя эквивалентными диводородными связями $\text{AlH}\cdots\text{HN}$. В четвертом разделе затрагивается вопрос бифуркатных водородных связей, когда ROH донор протона образует водородные связи одновременно с гидридом металла (MH) и с неподелённой парой на d -орбитали металла. Важным представляется результат, что заселенности форм $\text{OH}\cdots\text{HM}$ и $\text{OH}\cdots\text{M}$ хорошо коррелируют с расчетными величинами донирования $\sigma_{\text{MH}}\rightarrow\sigma^*_{\text{OH}}$ и $\sigma_{\text{M}}\rightarrow\sigma^*_{\text{OH}}$ и с величинами перекрывания соответствующих орбиталей (в более общем виде этот вопрос рассматривается в шестом разделе). Экспериментально, вопрос рассматривается на примере гидридного комплекса платины с тридентатным NNC -лигандом.

Пятый раздел посвящен протонодонорным свойствам гидридов Mo и W в комплексах вида $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$. По аналогии с предыдущими разделами показано, что для водородных мостиков $\text{MH}\cdots\text{X}$ при увеличении прочности комплекса выполняются типичные закономерности изменения межатомных расстояний и спектральных параметров, характерные для «классических» водородных связей. Основой задачей шестого раздела было исследование на ряде примеров, в т.ч. $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$, переполяризации связи MH при образовании металлокомплекса и молекулой XH межмолекулярных нековалентных взаимодействий разной природы ($\text{MH}\cdots\text{HX}$, $\text{MH}\cdots\text{X}$, $\text{M}\cdots\text{X}$). Подробно рассмотрены варианты электронного донирования, приводящие к переносу протона к гидридному лиганду, к протонированию атома металла, к депротонированию гидрида металла, к переносу гидрида к кислоте Льюиса. Отмечено, что в случае $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ электронная плотность смещена в сторону металла, но легко перераспределяется при образовании дополнительных взаимодействий с основаниями или с кислотой Льюиса. В седьмом разделе подробно рассматривается энергетический профиль реакции перехода протона (депротонирование гидрида металла) в комплексах $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ с основаниями в различных растворителях. Предложена общая схема перехода протона и найдены высоты энергетических барьеров.

В восьмом разделе, с учетом подходов, выработанных в разделах 4–7, представлены результаты исследования механизма перехода протона в комплексах BH_4^- AlH_4^- и GaH_4^- и триметиламин алана с различными донорами протона. Подробно рассмотрены возможные интермедиаты и продукты реакций, найдены структуры переходных состояний и высоты барьеров. Рассмотрено последовательное депротонирование BH_4^- с образованием алкоксидоборатов $[(\text{RO})_n\text{BH}_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$). Одной из важных особенностей этой части работы является рассмотрение эффектов кооперативности в комплексах с цепочкой водородных связей типа $\text{E}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$. Наконец, рассматриваются энергетические профили пути реакции перехода протона в диборатных комплексах меди.

Девятый раздел посвящен процессам протон-дейтериевого обмена в гидридах. Как и в остальных разделах, определение механизма обмена потребовало применения

экспериментальной ИК спектроскопии и квантово-механического моделирования. И для гидридов переходных металлов и для гидридов элементов главных групп показано существование переходного состояния со строением $\eta^2\text{-H}_2$.

В целом автором предложены и развиты теоретические методы анализа структурных и спектральных свойств комплексов с участием гидридов, в т.ч. с диводородной связью, а также соответствующих переходных состояний и реакций выделения молекулярного водорода. Представляется, что разработанные подходы имеют общую применимость и могут использоваться при работе с широким набором систем, выходящим за пределы рассмотренных в работе комплексов. Хочется отметить систематичность подхода автора к выбору материала и к структуре его изложения. К несомненным достоинствам работы следует отнести постоянное сравнение теоретических результатов с экспериментом: ИК спектроскопия используется автором и как источник новых задач для теоретического анализа и как метод проверки теоретически полученных закономерностей. Работа выполнена на высоком научном уровне, достоверность и новизна полученных результатов не вызывают сомнений. Результаты исследований опубликованы в ведущих журналах с высокими импакт факторами. Практическая значимость работы состоит в возможности применения полученных закономерностей для предсказания и анализа свойств гидридных систем хранения водорода.

На основании вышеизложенного можно считать, что по актуальности рассмотренных проблем, научной новизне, степени достоверности и обоснованности основных положений и выводов, диссертация О.А. Филиппова соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе пп. 9-14 Положения, в части соискания ученой степени доктора наук и может рассматриваться как работа, имеющая существенное значение для развития химии элементоорганических соединений и физической химии. Автор работы, О.А. Филиппов, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

/В.Ю. Кукушкин/

К. ф-м.н., доцент

/П.М. Толстой/

Санкт-Петербург, 24.05.2017

Кафедра физической органической химии Института химии СПбГУ

Университетский пр., д. 26, 198504 Санкт-Петербург

Тел.: +7 812 428-68-90; email: v.kukushkin@sbgu.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ №3

ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://sbgu.ru/science/expert.html>