

УТВЕРЖДАЮ



И.О. проректора по научной работе

и инновационной работе

РХТУ им. Д.И. Менделеева

В.М. Непочатов

« 2 » мая 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Филиппова О. А. «Водородные связи гидридов переходных металлов и элементов главных групп: природа взаимодействия и участие в реакциях переноса протона»,

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук

по специальностям 02.00.04 — физическая химия,

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Филиппова О. А. посвящена экспериментально-расчетному изучению нетрадиционного типа водородных связей с гидридами переходных металлов и элементов главных групп – диводородных связей (ДВС), открытых в конце XX века. Систематическое исследование ДВС комплексов принципиально различной природы (простых гидридов элементов 13 группы, полиэдрических гидридов бора и др.) позволило решить ряд существенных проблем, необходимых для выявления

природы ДВС комплексов с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп, а именно:

- (i) Выявить факторы, влияющие на структурные, спектральные и энергетические характеристики комплексов;
- (ii) Количественно охарактеризовать влияние межмолекулярных взаимодействий на характер гетеролитической активации связи МН (М= переходный металл или элемент 13 группы) под действием оснований и кислот Бренстеда и Льюиса.
- (iii) Установить механизм реакций с миграцией ионов водорода и выделением молекулярного водорода.

Таким образом, тематика данного исследования актуальна. Используемые экспериментальные и теоретические подходы, а именно: ИК и ЯМР спектроскопия в широком диапазоне температур и квантово химические расчеты методами B3LYP, B3PW91, BP86, M06 и MP2, с привлечением методов анализа электронного строения NBO, AIM и ETS-NOCV, определяют высокий уровень работы и достоверность полученных результатов.

Диссертация состоит из введения, десяти глав с обсуждением результатов работы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (304 наименования). Она содержит 84 таблицы, 148 рисунков и 25 схем.

К достоинствам работы следует отнести системный подход в проведении исследований. Общей идеей, пронизывающей работу, является выявление природы водородной связи и роли водородно-связанных интермедиатов в реакциях с миграцией ионов водорода *in vitro*, то есть в реальных, а не модельных, ДВС комплексах.

Научная новизна работы заключается в разработке общей методологии исследования реакций с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп, которая подразумевает постадийное изучение процессов переноса протона и гидрид иона с помощью сочетания спектральных методов и обязательного привлечения квантово химических расчетов.

Предложены подходы к исследованию взаимодействий в водородно связанных комплексах, которые основываются на множественных индикаторах электронного строения связи. Обнаружены в растворе и охарактеризованы новые ДВС комплексы с участием гидридов галлия и алюминия. Определены механизмы реакций с участием гидридов 13 группы, протекающие через ДВС комплексы. Продемонстрирована роль Льюисового центра (атома металла) в механизме переноса протона. Найдено, что вторая молекула спирта, координированная по атому металла, существенно облегчает перенос протона и ускоряя выделение водорода. Показан общий характер процесса изотопного обмена гидридного лиганда для гидридов переходных металлов и элементов главных групп.

В первой главе обсуждены спектральные, структурные и энергетические характеристики ДВС комплексов BH_4^- , AlH_4^- и GaH_4^- с широким набором протонодоноров. Комплексное экспериментально-расчетное исследование $\text{H}\dots\text{H}$ связей с гидридами главных групп и переходных металлов, как кислот и оснований, позволило разработать новые подходы к анализу орбитальных взаимодействий в ДВС комплексах, основанные на использовании множественных индикаторов электронного строения $\text{H}\dots\text{H}$ связи, и установить существование ранее неизвестных ДВС с участием гидридов галлия и алюминия.

Во второй главе диссертации автор анализирует конкуренцию между классическими и неклассическими водородными связями на примерах соединений $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3)[\text{BH}_3\text{CN}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]$, обладающих различными протоноакцепторными центрами: гидридным водород ВН группы, неподеленной парой электронов атома азота и π -плотностью тройной связи CN группы. Похвально стремление автора количественно охарактеризовать факторы основности максимально широкого круга гидридов элементов 13. В результате была показана принципиальная возможность конкуренции гидридного лиганда с более сильными протоноакцепторными

центрами (например, атомом N) той же молекулы. Установлено, что преобладание ДВС комплексов при комнатной и более высоких температурах определяется меньшими величинами их энтропии: $\Delta S(\text{H}\cdots\text{HX}) < \Delta S(\text{N}\cdots\text{HX})$.

Третья глава посвящена исследованию ДВС комплексов триметиламина алана с моно- и бидентатными X-H кислотами. В результате были определены спектральные, структурные и энергетические характеристики связей $\text{AlH}\cdots\text{HX}$.

В четвертой главе изучено строение ДВС с гидридами переходных металлов богатых электронами. Установлено, что в этих комплексах, кроме основного $\text{H}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия, реализуется дополнительное взаимодействие с атомом металла ($\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$). Увеличение относительного вклада $\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия для металлов, богатых электронами, приводит к искажению геометрии ДВС и, как следствие, образованию бифуркатного комплекса.

Пятая и шестая главы посвящены гидридам переходных металлов, обладающих протонодонорными свойствами, и выяснению природы водородных связей, образуемых этими соединениями. Впервые зафиксировано образование водородной связи между нейтральными гидридами переходных металлов, выступающими в качестве доноров протона, и органическими основаниями, а также образование ДВС между двумя нейтральными гидридами.

В седьмой главе диссертации исследуется переход протона от гидратов переходных металлов к органическим основаниям. Выявлена роль ДВС интермедиатов в протонировании тетрагидроборатных комплексов меди. Показана определяющая роль Льюисовых кислотных центров – атомов металлов, обуславливающая концертный перенос протона с низкими барьерами.

В восьмой главе диссертации автор анализирует механизм переноса протона к гидридам элементов 13 группы на примере взаимодействия EH_4^- , где E – это В, Al или Ga, с метанолом, трифторэтанолом и CF_3OH в качестве протонодоноров. Найдено, что перенос протона к гидридному лиганду и выделение водорода происходит в одну стадию, то есть механизм этой реакции имеет концертный характер. Продемонстрирована роль Льюисового центра в механизме переноса протона на примере триметиламин алана. Установлено, что координированная по атому алюминия вторая молекула спирта играет роль бифункционального катализатора, за счет циклического переходного состояния, существенно облегчая перенос протона и ускоряя выделение водорода.

Цель девятой главы - детальный анализ механизма H/D обмена в гидридах переходных металлов и элементов главных групп посредством квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31++G**). Специфический и неспецифический эффект растворителя (метанол) на исследуемые реакции учитывался в рамках дискретно-континуального приближения. Теоретическое описание основывалось на ранее полученных экспериментальных данных. Показано, что в основе реакции дейтерообмена лежит образование ДВС интермедиатов.

Десятая глава посвящена исследованию переноса протона между двумя гидридами переходных металлов, протекающему посредством образования ДВС. Поверхности потенциальной энергии рассчитаны методами теории функционала плотности (M05/6-31++G**). Энергия межмолекулярных H...H контактов оценивалась в рамках подхода «атомы в молекулах». Полученные результаты находятся в полном согласии с данными экспериментальных исследований (ЯМР ^1H и ИК спектроскопия) ДВС комплексов гидрида вольфрама с гидридом никеля.

Практическая значимость работы Филиппова О.А состоит в установлении механизмов реакций с участием водородно-связанных комплексов

гидридов, являющимися ключевыми стадиями процессов с переносом водорода в каталитических системах, имеющих важное значение в области металлоорганической и каталитической химии. Полученные закономерности реакций протонного и гидридного переноса ложатся в основу для создания и оптимизации систем хранения водорода на основе «химических гидридов».

По работе имеются замечания, из которых наиболее существенны следующие.

1) На стр. 14 величина «А» определяется как интегральная интенсивность. Ось ординат на рис. 1, 2, 4 и 5 (ИК спектры исследуемых систем) обозначена посредством «А», единицы измерения данной величины не приведены.

2) Стр. 48 и рис. 12.

Необходимо было построить зависимость частоты колебания Н...Н от приведенной массы, соответствующей рассматриваемому нормальному колебанию.

3) В главе 3 (Таблица 37 и 38) не указаны размерности электронной плотности в критической точке Н...Н связи.

4) В таблице 40 используется термин «естественный заряд», физический смысл которого не ясен.

Кроме того, текст диссертации содержит несколько опечаток, см. стр. 26, 105, 108 и 110.

Указанные недостатки не снижают существенно положительной оценки представленной диссертации. В целом, диссертация О.А. Филиппова является фундаментальным научно-квалификационным исследованием, в котором разработана методология экспериментально-расчетного изучения структурных, спектральных и энергетических характеристик комплексов с диводородными связями и созданы научные основы для решения проблемы участия этих комплексов в реакциях с переносом ионов водорода.

да, лежащих в основе каталитических процессов дегидрирования аминборанов и спиртов, а также гидрирования кратных связей.

Работа Филиппова О.А. соответствует паспортам специальностей 02.00.04 Физическая химия (п1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; п4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; п7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация и п10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции); и 02.00.08 Химия элементоорганических соединений (п3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; п4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений. п6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений).

Автореферат диссертации и опубликованные труды отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в 24 статьях в отечественных и зарубежных изданиях с высоким индексом цитирования, в том числе в двух обзорах и в главах двух книг. Работа многократно апробирована на международных научных конференциях в качестве устных и пленарных докладов и получала позитивные отклики при обсуждении.

В целом диссертационная работа «Водородные связи гидридов переходных металлов и элементов главных групп: природа взаимодействия и участие в реакциях переноса протона» по актуальности, ценности полученных результатов, научной новизне, практической значимости, объему

удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а её автор, Филиппов Олег Андреевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Результаты диссертационной работы О.А. Филиппова могут быть использованы в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (Технологический Университет/МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

Диссертация О.А. Филиппова рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре кафедры квантовой химии РХТУ им. Д. И. Менделеева 16.05.2017, протокол № 4.

Заведующий кафедрой

квантовой химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Д. ф.-м. наук, профессор

В.Г. Цирельсон

Почтовый адрес организации: 125047, Москва, Миусская пл. 9

Тел. +(7) 499-978-9584

E-mail: vtsirelson@yandex.ru

Подпись В.Г. Цирельсона

Удостоверяю



В.Г. Цирельсон