

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Осиповой Елены Сергеевны

«Межмолекулярные взаимодействия и кислотно-основные реакции с участием гидридов металлов 9-10 групп с пинцерными лигандами»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений» и 02.00.04 – «физическая химия»

Гидриды переходных металлов являются важнейшими базовыми предкатализаторами и/или ключевыми интермедиатами значимых каталитических гомогенных процессов, таких как гидрирование и дегидрирование органических соединений, а также реакций синтеза водорода – ключевого процесса, необходимого для развития водородной энергетики. Таким образом, исследование механизмов взаимодействия гидридов переходных металлов с протонодонорами и органическими основаниями, а также модельных реакций каталитического дегидрирования амин-боранов несомненно позволит раскрыть детали формирования интермедиатов и переходных состояний соответствующих каталитических реакций, а в итоге дать в руки исследователей инструменты для управления активностью и селективностью катализаторов. Роль пинцерных лигандов в химии гидридов переходных металлов растет экспоненциально в течение последнего десятилетия, что связано с их уникальной способностью фиксировать геометрию металлоцентра и стабилизировать переходные металлы в низких степенях окисления и высокой электронной плотностью на атоме металла. Исходя из сказанного, настоящая диссертационная работа, посвященная способности пинцерных комплексов гидридов иридия и палладия к образованию межмолекулярных водородных связей и реализации протон-гидридных взаимодействий, их реакционной способности по отношению к сигма-донорным лигандам и каталитической активности в реакциях дегидрирования амин-боранов, а также детальному экспериментальному и квантово-химическому исследованию механизмов указанных процессов, несомненно, является **значимой и актуальной** задачей, стоящей перед современной металлоорганической и физической химией.

Е.С. Осиповой получен и проанализирован обширный экспериментальный и теоретический материал, научную новизну и значимость которого можно охарактеризовать следующим образом. Впервые зафиксировано образование водородной связи OH- и NH-кислот гидридохлоридами иридия и гидридом палладия, определены термодинамические характеристики водородно-связанных комплексов. Продемонстрировано, что комплексы иридия проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов, причем большая каталитическая активность связана с меньшими стерическими требованиями соответствующего пинцерного лиганда. Автору удалось охарактеризовать *in situ* интермедиаты каталитической реакции и предложить новый механизм дегидрирования диметиламин-борана, в котором ключевой стадией является активация B-H и N-H связей и реализуется либо концертный либо постадийный перенос протона и гидрида. Впервые показано, что в качестве интермедиатов реакции пинцерного гидрида палладия и гидрида вольфрама первоначально образующиеся комплексы с молекулярным водородом превращаются в биметаллическую ионную пару, способную обратимо присоединять молекулярный водород и катализировать дегидрирование диметиламин-борана, за счет активации связей BH и NH амин-борана.

Представленные в работе результаты являются практически значимыми, так как предложены не только методология поиска и установления механизмов взаимодействия гидридов иридия и палладия с протонодонорами, и реакций дегидрирования амин-боранов катализируемых этими гидридами, но и определена высокая каталитическая активность исследуемых реакций, таким образом, расширены возможности исследователей по управлению активностью и селективностью целого ряда практически важных каталитических процессов.

Диссертационная работа Е.С. Осиповой построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Литературный обзор плотно связан с проводимым исследованием и дает как надежную методологическую основу для обнаружения и установления термодинамических характеристик межмолекулярных водородных и протон-гидридных связей для металлокомплексных соединений, так и исчерпывающую информацию о дегидрировании амин-боранов, катализируемом комплексами

переходных металлов. Цитируемая литература является современной и относится в основном к периоду 2005-2018 годов, что указывает на актуальность и востребованность исследований в области изучения деталей механизма взаимодействия гидридов переходных металлов с различными субстратами, с одной стороны, и каталитического дегидрирования амин-боранов с другой.

В первой части «Обсуждения результатов» подробно, системно и очень тщательно (с применением нескольких видов физико-химических методов, включая динамическую и двумерную ЯМР спектроскопию, динамическую ИК-спектроскопию, УФ-спектроскопию, квантово-химические расчеты), изучены реакции пинцерных комплексов гидридов иридия с протонодонорами (фторированные спирты) и основаниями. В результате автором впервые зафиксировано образование водородной связи OH- и NH-кислот с 5- и 6-ти координационными гидридохлоридами иридия, определены термодинамические характеристики водородно-связанных комплексов. Показано, что координация органических оснований (нитрилы и пиридины) к 16-электронным пинцерным комплексам гидридохлоридов иридия происходит предпочтительно в аксиальное положение к гидриду, что приводит к удлинению связи Ir-Cl и формированию координационно насыщенных 18-электронных комплексов. Второй подраздел части связан с изучением механизмов каталитического дегидрирования амин-боранов. Автору удалось обнаружить достойную каталитическую активность одного из исследованных в работе 16-электронных иридиевых комплексов, связанных со стерически менее требовательным пинцерным PCN-лигандом. Обращает на себя внимание активное использование автором методологических находок первой части для установления общего механизма и тонких деталей процесса. Так им впервые охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты каталитического дегидрирования амин-боранов, предложен принципиально новый механизм дегидрирования диметиламин-борана, и показано, что ключевой стадией является активация B-H и N-H связей. С  $[(t\text{BuPCP})\text{Ir}]$  реализуется концертный перенос протона и гидрида, а в случае  $[(t\text{BuPCN})\text{Ir}]$  замена лиганда открывает новый путь реакции – постадийный протон-гидридный перенос.

Вторая часть «Обсуждения результатов» связана с проведением аналогичных исследований относительно комплекса гидрида палладия с аналогичными

пинцерными лигандами. Были установлены условия образования и охарактеризованы диводородные связи этих комплексов со спиртами, фенолами и МН-кислотами, получены спектральные и термодинамические ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) характеристики этих связей. Наиболее ярким фрагментом этой части является синтез биметаллической ионной пары, способной обратимо присоединять молекулярный водород и выступать катализатором дегидрирования диметиламин-борана за счет одновременной активации связей ВН и NH.

Таким образом, автором диссертационной работы Е.С.Осиповой было проведено сложное междисциплинарное исследование на границе элементарорганической и физической химии, позволившее заглянуть в самые тонкие, можно сказать «интимные», подробности процессов активации катализатора и межмолекулярных взаимодействий катализатор-субстрат. Автор вторгается в область очень сложных гипотез и предположений, выстраивая систему доказательств, опираясь на косвенные данные комплекса физических методов исследования, кинетических экспериментов и квантово-механических расчетов. Распутывание каждой структуры, выявление механизмов и движущих сил каждого превращения представляет собой практически детективное расследование.

Конечно же, такое многоплановое исследование не свободно от некоторых шероховатостей и спорных моментов, на которые необходимо обратить внимание.

1. Выводы о возникновении и трансформации межмолекулярных связей, в частности водородных связей и протон-гидридных взаимодействий, автор делает на основе анализа ИК и ЯМР спектров. Однако из текста диссертации не понятно, применялся ли авторами квантово-химический расчет положения и относительной интенсивности полос в ИК спектрах и химических сдвигов в ЯМР спектрах для структур оптимизированных промежуточных соединений. Такие данные, наряду с энергией образования, способны сильно укрепить надежность и точность интерпретации спектров.
2. Не понятно, на каком основании при описании возможных изомеров, получаемых при присоединении оснований к пинцерным комплексам гидридохлоридов иридия, автором исключены из рассмотрения изомеры с экваториальным расположением атома водорода.

3. Не ясно, почему из рассмотрения механизмов реакций практически полностью исключены процессы, связанные с увеличением координационного числа центрального иона и перехода 16-электронных комплексов иридия и палладия в 18-электронные. Например, координация металла с нуклеофильными центрами спиртов или растворителя ТГФ (в котором комплексы иридия особенно активны в реакциях дегидрирования амин-боранов). Хотя отдельно этим превращениям посвящен целый подраздел (2.3. Исследование взаимодействия комплексов иридия  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$  и  $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$  с основаниями).
4. В подразделе 2.2. *Исследование дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов  $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$  и  $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$*  в качестве интермедиатов на пути активации катализатора обнаружены два ранее описанных соединения – продукты замещения хлорид аниона гидридом и боргидридом. Эти соединения возможно и являются реально действующими катализаторами. Было бы интересно сравнить их активность в реакциях дегидрирования амин-боранов с описываемыми в диссертации гидридохлоридами иридия.
5. Жаль, что исключительно важная и интересная биметаллическая система была охарактеризована только *in situ*, по косвенным признакам. Детали строения этого соединения были бы очень важны для понимания его последующих превращений.

Все высказанные замечания не являются принципиальными и не снижают значения проведенной интересной, значимой и кропотливой работы, а также достоверности сделанных выводов.

С другой стороны, хочется еще раз отметить высокое экспериментальное мастерство автора и качество проделанной работы. В своем междисциплинарном исследовании, выполненном на стыке металлорганической и физической химии, автор не только осуществляет синтез и исследование реакционной способности ряда сложных металлорганических соединений, но и проводит кинетические эксперименты с привлечением практически полного арсенала современных методик динамической ЯМР и ИК-спектроскопии, а также подтверждает обоснованность выводов квантово-химическими расчетами.

Диссертация, изложенная на 128 стр., включающая в себя 16 таблиц, 70 рисунков, 47 схем реакций, 157 наименований цитируемых литературных источников, написана хорошим научным языком, прекрасно оформлена, в ней немного погрешностей и ошибок. Она отлично апробирована (в списке публикаций 4 научных статьи в высокорейтинговых международных и российских журналах и 7 тезисов докладов на Международных конференциях), автореферат и опубликованные работы полно и правильно отражают содержание диссертации.

Квалифицированный анализ полученных результатов позволяет считать сделанные диссертантом выводы достоверными и отражают основное содержание работы.

Автореферат диссертации и опубликованные статьи и тезисы докладов отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, причем три из них являются высокорейтинговыми, и 7 тезисах докладов на научных конференциях, что указывает на отличную апробацию предложенного исследования и характеризует автора как активного ученого.

Результаты настоящей диссертационной работы могут быть использованы в таких институтах, как ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Казанском (Приволжском) федеральном и Казанском национальном технологическом университетах.

Диссертация соответствует паспорту специальностей 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в пунктах: 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 3. «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций», 6. «Выявление закономерностей типа «структура–свойство»», 7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» и 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 2. «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», 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции». По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Осиповой Е.С. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор Осипова Елена Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,

Руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,

доктор химических наук, профессор

Карасик Андрей Анатольевич

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань,

ул. Академика Арбузова, д. 8

телефон: +7 (843) 272-73-92

e-mail: karasik@iopc.ru

Карасик А.А.

