

## ОТЗЫВ

### официального оппонента на диссертацию ОСИПОВОЙ ЕЛЕНЫ СЕРГЕЕВНЫ

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

Диссертационная работа Е.С. Осиповой выполнена в рамках интенсивно развивающегося научного направления, связанного с изучением природы и свойств водородных связей (ВС) в элементоорганических соединениях, а также физико-химических закономерностей реакций переноса ионов водорода с участием таких ВС. Миграция ионов  $H^+$  и  $H^-$ , а также формирование из них молекулы  $H_2$  в координационной сфере переходного металла составляют основу каталитических реакций гидрирования/дегидрирования и активации молекулярного водорода металлокомплексами. Такие процессы важны, в частности, для создания новых систем, обеспечивающих получение и хранения  $H_2$  в водородной энергетике. Этим обусловлен значительно возросший в последние годы интерес к кислотно-основным реакциям с участием гидридов металлов. Особенно интенсивно такие исследования стали развиваться после открытия в конце прошлого века диводородных связей (ДВС), часто играющих определяющую роль в образовании основных интермедиатов реакций с участием гидридов переходных металлов. В то же время, к моменту начала диссертационной работы системы на основе металлов 9-10 групп представляли собой малоизученную область. Оставались открытыми вопросы, касающиеся механизмов кислотно-основных реакций с участием таких соединений и характера внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Таким образом, становятся очевидны **актуальность** и **научная значимость** тематики диссертации Е.С. Осиповой, целью которой было исследование роли межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов в реакциях с переносом ионов водорода на примере комплексов металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами.

Диссертационное исследование выполнено в лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН, которой принадлежит принципиальный вклад в развитие представлений о ВС и их роли в химии элементоорганических соединений, получивший мировое признание. Высокая значимость проведенных работ подтверждается их поддержкой Российским фондом фундаментальных исследований и Национальным советом исследований Италии (CNR). Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Выводов и Списка литературы, который включает 157 наименований. Текст диссертации изложен на 128 страницах, где содержится 70 рисунков и 16 таблиц.

Во Введении автор обосновывает актуальность тематики диссертационной работы, четко формулирует цель и задачи исследования, обосновывает его научную и практическую значимость, кратко описывает объекты и методы, а также приводит информацию об апробации работы и публикации результатов.

В литературном обзоре изложены основные представления о ВС/ДВС, их структурных, энергетических и спектральных характеристиках, а также критериях их образования. Проведен достаточно детальный анализ имеющихся литературных данных, касающихся объектов исследования и каталитического дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов металлов 9-10 групп. Показана необходимость проведения работ, направленных на более глубокое понимание механизмов реакций и протон-гидридных взаимодействий между комплексами переходных металлов и амин-боранами, а также роли ВС и ДВС, образование которых соответствует первой стадии реакции переноса ионов водорода и активации E-H связей.

Вторая глава диссертации состоит из трех разделов. В параграфе 2.1 рассматриваются ВС пинцетных соединений иридия с протонодонорами и основаниями. В качестве протонодоноров были использованы индол и фторированные спирты. Обнаружены водородно-связанные комплексы иридиевых гидридохлоридов с органическими кислотами H-X. Интересно, что центром координации оказался хлоридный лиганд. Установлен характер изменения его протоноакцепторной способности в ряду исследованных соединений. Изучены физико-химические закономерности формирования ВС между пинцетными комплексами иридия и органическими основаниями – нитрилами и пиридинами. Впервые экспериментально определены термодинамические характеристики образования ВС в исследованных системах. Получены данные квантово-химических расчетов, характеризующие молекулярное и электронное строение новых водородно-связанных систем.

Второй параграф главы посвящен изучению каталитической активности комплексов  $(^{tBu}PCP)IrH(Cl)$  и  $(^{tBu}PCN)IrH(Cl)$  в реакциях дегидрирования амин-боранов. Оказалось, что оба комплекса являются эффективными катализаторами, причем в присутствии  $(^{tBu}PCN)IrH(Cl)$  скорость реакции и степень конверсии выше. Впервые удалось охарактеризовать металлсодержащие интермедиаты таких реакций. На основе анализа экспериментальных данных и DFT расчетов предложен новый механизм дегидрирования амин-боранов, включающий стадию активации B-H и N-H связей. Установлены закономерности влияния строения и электронных свойств пинцетного лиганда на механизм и скорость протекания каталитического процесса.

В третьем параграфе главы обсуждаются результаты изучения взаимодействия комплекса палладия  $(^{tBu}PCP)PdH$  с органическими и металлоорганическими протонодонорами. Автору впервые удалось найти условия образования ДВС комплекса со спиртами, фенолами и MN-кислотами, а также определить их спектральные и термодинамические

характеристики. С помощью квантово-химических расчетов установлены структуры водородно-связанных комплексов и комплексов с молекулярным водородом - интермедиатов реакции пинцетного комплекса палладия с вольфраморганическими кислотами  $LW(CO)_3H$  ( $L = Cr, Tr$ ). Выявлено влияние природы лиганда  $L$  на термодинамическую стабильность ионных интермедиатов в системе  $(^{tBu}PCP)PdH/LW(CO)_3H$ . Обнаружено, что в результате реакции между двумя нейтральными гидридами образуется биметаллическая ионная пара, которая может катализировать реакцию дегидрирования амин-боранов.

В Экспериментальной части приведены методики синтеза исследуемых комплексов, детали спектральных измерений и квантово-химических расчетов. Следует особо отметить грамотное использование автором комбинации современных спектральных методов (ИК- и УФ-спектроскопия в широком интервале температур, различные варианты ЯМР-спектроскопии) и DFT расчетов высокого уровня в своей работе. В заключение приведены выводы, основанные на обобщении результатов проведенных исследований.

Диссертационная работа в целом производит очень хорошее впечатление. Автором получен большой объем новых экспериментальных и расчетных данных, анализ которых выполнен на высоком научном уровне. **Новизна и практическая значимость** результатов не вызывают сомнений. Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях каталитических процессов гидрирования и дегидрирования, имеющих важное практическое значение. Результаты могут быть использованы в работе научных коллективов ИОХ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, ИМХ РАН, ИК СО РАН, ИОФХ КазНИЦ РАН.

Серьезных замечаний по диссертационной работе нет. В качестве отдельных недостатков можно отметить следующие моменты.

1) Автор вполне обоснованно использует много сокращений, поэтому после Введения в диссертации на с. 8 приведен их список. Тем не менее, в тексте диссертации и автореферата встречаются нерасшифрованные англоязычные аббревиатуры (HFIP, TFE, pz и др.). Пояснения на рисунках (схема 6 в автореферате, схемы 12, 36 и рис. 44 в диссертации) следовало дать на русском языке. Использование сокращенных формул соединений (например, " $IrH_2$ " без обозначения лиганда на с. 76 или "ионные интермедиаты  $[Tr(CO)_3W]^-$  (**III-2<sup>Tr</sup>**)" без противоиона на с. 18 автореферата и с. 92 диссертации) затрудняет восприятие материала. Неясно, комплексы каких металлов обозначены как  $TrM(CO)_3H$  и  $CrM(CO)_3H$  на с. 17 автореферата.

2) Различие свободных энергий образования, рассчитанное для двух изомеров на с.72, соответствует отношению концентраций  $\sim 3:2$ . Поэтому можно говорить лишь о качественном согласии с экспериментальным соотношением 8:1. Данные об отношении концентраций изомеров **I-4a,b**, **I-5a,b** (табл. 6, с 47) и соответствующих констант образования (табл. 7, с. 49) плохо согласуются между собой.

3) Вопреки мнению автора (с. 59), линейная зависимость логарифма начальной скорости  $\ln(v_0)$  от  $\ln(c)$  не может "подтвердить первый порядок реакции", поскольку при любом постоянном показателе степени у концентрации в кинетическом уравнении функция  $\ln(v_0) = f(\ln(c))$  будет линейна.

4) Способность биметаллической ионной пары  $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$  обратимо присоединять молекулу  $H_2$  (с. 96) представляется очень интересной, но одних данных ИК спектроскопии в условиях закрытой системы для однозначного заключения по этому поводу недостаточно - необходимы дополнительные исследования с использованием других методов.

5) В работе используются данные расчетов, полученные в рамках DFT и теории Р. Бейдера, но мало анализируется распределение зарядов на атомах, хотя на с. 111 говорится о соответствующих вычислениях. Исключение - табл. 11 (с. 83), где приведен набор данных без достаточно подробных объяснений. Было бы интересно исследовать с точки зрения распределения заряда изменения электронного строения, сопровождающие образование водородных связей и перенос протона в изучаемых системах.

6) Работы автора являются неотъемлемой частью научного направления, развиваемого уже на протяжении многих лет в лаборатории Гидридов металлов ИХЭОС РАН. Видимо, поэтому "нашими исследованиями" (с. 11 диссертации) она называет публикации лаборатории, вышедшие в 1998 - 2002 гг.

7) В тексте можно увидеть некорректные обозначения термодинамических величин (например,  $H^\circ$  вместо  $\Delta H^\circ$  в ур. 1-4 на с. 12 диссертации) и единиц измерения (см., в частности, Рис. 4 автореферата). Встречаются неточности терминологии ("металлоорганические реакции" - с. 12 диссертации, "суммарная полоса" - с. 48, "функционал плотности потенциальной энергии" - с. 82, 111, "рассчитанная энтальпия... в шкале  $\Delta G_{298K}$ " - с. 74) и названий соединений в рамках химической номенклатуры ("*p*-NO<sub>2</sub>-фенол" на с. 20 автореферата и с. 85 диссертации), а также не совсем удачные выражения ("расстояния... усиливаются" - с. 14 диссертации, "падение полос" - с. 97 и др.).

Все эти замечания несущественны и не затрагивают сути диссертационной работы и положений, выносимых на защиту. Обоснованность выводов не вызывает сомнений. Диссертация представляет собой законченное исследование, в котором решена актуальная научная задача выявления физико-химических закономерностей образования водородных связей с участием иридий- и палладийорганических соединений, а также особенностей реакционной способности систем с такими связями. По областям исследований и поставленным задачам диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (Задачи: изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений; установление взаимосвязей между строением и свойствами элементоорганических соединений. Области исследований: исследование механизмов и стереохимии химических реакций; развитие теории химического строения

элементоорганических соединений; выявление закономерностей типа «структура – свойство») и 02.00.04 - физическая химия (Области исследований: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции). Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в работе современных экспериментальных и теоретических методов исследования. Она подтверждается публикациями в ведущих международных научных журналах (ACS Catalysis, Organometallics и др.). Автореферат и приведенные в нем публикации по теме исследования достаточно полно и правильно отражают содержание диссертации. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему проведенных исследований и уровню полученных результатов диссертационная работа Е.С. Осиповой «Межмолекулярные взаимодействия и кислотно-основные реакции с участием гидридов металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами» полностью отвечает требованиям к кандидатским диссертациям, которые предъявляются «Положением о присуждении ученых степеней» (пп.9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013. Елена Сергеевна Осипова, безусловно, заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08-химия элементоорганических соединений и 02.00.04-физическая химия.

Официальный оппонент  
доктор химических наук

 Кетков Сергей Юлиевич  
«09» января 2019 г.

Зав. лабораторией Строения металлоорганических и координационных соединений ФГБУН Институт 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