

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Осиповой Елены Сергеевны
«Межмолекулярные взаимодействия и кислотно-основные реакции с участием
гидридов металлов 9–10 групп с пинцетными лигандами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и
02.00.04 – Физическая химия

Установление механизмов стехиометрических реакций и каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов, а также разработка технологий, необходимых для развития безопасных систем хранения и использования водорода являются актуальными проблемами современной химии. В связи с этим, на сегодняшний день исследование роли межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов в стехиометрических и каталитических реакциях с переносом ионов водорода, с использованием в качестве объектов комплексы металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами представляет собой актуальную задачу. Поэтому исследования, описанные в данной диссертационной работе, направленные на изучение свойств гидридов переходных металлов, а также разработку новых каталитических систем дегидрирования амин-боранов, имеют большое научное и прикладное значение.

Диссертационная работа Осиповой Елены Сергеевны посвящена изучению межмолекулярных взаимодействий и кислотно-основным реакциям с участием гидридов металлов 9–10 групп с пинцетными лигандами. Основное внимание автором уделяется изучению роли межмолекулярных взаимодействий в активации различных связей, превращениям в координационной сфере переходных металлов в таких практически значимых процессах, как дегидрирование амин-боранов.

В результате проведенного исследования автором установлено образование водородно-связанных комплексов между иридиевыми гидрохлоридами с пинцетными лигандами ($t\text{BuPCP}$) и ($t\text{BuPCN}$) и органическими кислотам. Показано, что координация органических оснований (нитрилы и пиридины) к гидрохлоридам иридия происходит предпочтительно в аксиальное положение, что приводит к удлинению связи Ir-Cl. Обнаружено, что гидрохлориды иридия с пинцетными лигандами ($t\text{BuPCP}$) и ($t\text{BuPCN}$) проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов. Найдено, что большая каталитическая активность комплекса ($t\text{BuPCN}$)IrH(Cl) связана с меньшими стерическими затруднениями пинцетного лиганда и его более слабыми донорными свойствами. Впервые охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты каталитического дегидрирования амин-боранов комплексами ($t\text{BuPCP}$)IrH(Cl) и ($t\text{BuPCN}$)IrH(Cl). Предложен принципиально новый механизм дегидрирования диметиламин-борана и показано, что ключевыми стадиями процесса является активация B-H и N-H связей. Автором установлено, что в случае комплекса [$t\text{BuPCP}$]Ir реализуется концертный перенос протона и гидрида, а в случае [$t\text{BuPCN}$]Ir производных происходит постадийный протон-гидридный перенос.

Обнаружены условия образования диводородных связей гидрида палладия с пинцетными лигандами со спиртами, фенолами и гидридами вольфрама. Впервые показана активность биметаллической контактной ионной пары $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{t}BuPCP)]$ в процессе каталитического дегидрирования диметиламин-борана.

Е.С.Осиповой проведено интересное, логично спланированное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертационная работа представляет собой цельный обоснованный материал с грамотно поставленной задачей и экспериментальным ее решением. Использование современных физико-химических методов и грамотная интерпретация полученных с их помощью данных определяют достоверность результатов и сделанных автором выводов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Е.С.Осиповой на тему «Межмолекулярные взаимодействия и кислотно-основные реакции с участием гидридов металлов 9–10 групп с пинцетными лигандами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для химии элементоорганических соединений и физической химии. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности, диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в разделе II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Е.С.Осипова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – Физическая химия.

Главный научный сотрудник

"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»
д.х.н., профессор РАН

16 января 2019 года



Контактная информация

Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8

Тел.: +7 917 2509195

e-mail: yakhvar@iopc.ru

Дмитрий Григорьевич Яхваров

