

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Осиповой Елены Сергеевны «Межмолекулярные взаимодействия и кислотно-основные реакции с участием гидридов металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – Физическая химия

Изучение механизмов стехиометрических и каталитических реакций, протекающих с участием комплексных соединений переходных металлов, с целью выявления основных закономерностей имеющих место процессов и факторов управления ими на молекулярном уровне является одной из важнейших фундаментальных проблем современной химии. Особую актуальность данной проблеме придает непрерывная потребность человечества в новых источниках энергии, синтетических процессах и новых материалах, создание которых в большинстве случаев базируется на использовании комплексов переходных металлов. Один из способов решения проблем, обусловленных истощением запасов ископаемых углеводородов, и сопутствующих проблем, вызванных их использованием, связан с развитием водородной энергетики. Последнее обстоятельство стимулирует исследования, направленные на разработку технологий, необходимых для развития безопасных систем хранения и использования водорода. В этой связи, амин-бораны рассматриваются в качестве наиболее перспективных систем для хранения и получения водорода. Каталитическое дегидрирование амин-боранов позволяет получать не только водород, но и открывает доступ к разнообразным химическим продуктам, представляющим большой интерес как с фундаментальной, так и практической точек зрения.

В химической литературе постоянно появляются работы, посвященные синтезу и исследованию каталитических свойств новых комплексных соединений переходных металлов. В то же время, доля работ, направленных на изучение механизмов реакций с участием металлокомплексов, особенно с учётом внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, относительно невелика. В этой связи, проведение исследований, направленных на установление фундаментальных закономерностей реакций, протекающих с переносом протона и гидрида, а также выявление мягких способов активации E-H (E = H, M, O, N, B) связей за счет межмолекулярных взаимодействий, является актуальным для современной элементоорганической и физической химии.

В рамках обозначенной выше проблемы цель работы Осиповой Е.С. состояла в исследовании роли межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов в стехиометрических и каталитических реакциях с переносом ионов водорода, с использованием в качестве объектов комплексов металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами. Для достижения обозначенной выше цели от автора требовалось решение таких задач, как изучение взаимодействия комплексов иридия с органическими кислотами и основаниями; определение условий образования и структуры межмолекулярных комплексов;

исследование взаимодействия гидрида палладия с ХН- и МН-кислотами; установление условий образования и структуры водородно-связанных комплексов, получение их термодинамических характеристик и исследование особенности механизма переноса протона; изучение каталитической активности гидридных комплексов иридия и биметаллических комплексов в дегидрировании амин-боранов, установление структур интермедиатов и механизмов каталитических реакций.

В ходе проведенных исследований Осиповой Е.С. был получен целый ряд новых и важных, с моей точки зрения, результатов. Так, автором было установлено образования водородно-связанных комплексов между иридиевыми гидридохлоридами  $(tBuPCP)IrH(Cl)$ ,  $(tBuPCP)IrH(Cl)(C\bullet)$ ,  $(tBuPCN)IrH(Cl)$  и органическими кислотами  $Cl\cdots H-X$ . При этом, было показано, что протоноакцепторная способность хлоридного лиганда в комплексах увеличивается в ряду  $(tBuPCP)IrH(Cl)(C\bullet) < (tBuPCP)IrH(Cl) < (tBuPCN)IrH(Cl)$ . Координация органических оснований (нитрилов и пиридинов) к иридиевым гидридохлоридам с пинцетными  $tBuPCP$  и  $tBuPCN$  лигандами происходит предпочтительно аксиально, то есть в транс-положение к гидриду, что приводит к удлинению связи Ir-Cl. Автор показал, что относительная стабильность и константы образования комплексов  $(tBuPCP)IrH(Cl)$  с азотными основаниями увеличиваются в ряду 2-гидрокси-метилпиридин  $< MeCN < PhCN < Py$ . Кроме того, было установлено, что комплексы иридия  $(tBuPCP)IrH(Cl)$  и  $(tBuPCN)IrH(Cl)$  проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов, причем комплекс  $(tBuPCN)IrH(Cl)$  демонстрирует более высокие скорости и рост конверсии каталитической реакции. Автором были впервые охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты каталитического дегидрирования амин-боранов комплексами  $(tBuPCP)IrH(Cl)$  и  $(tBuPCN)IrH(Cl)$  и предложен принципиально новый механизм дегидрирования амин-боранов, ключевой стадией которого является активация В-Н и N-H связей. Автор продемонстрировал влияние строения и электронных свойств пинцетного лиганда на каталитическую активность гидридохлоридов иридия, а также на механизм процесса. Замена  $tBuPCP$  лиганда на  $tBuPCN$  лиганд открывает новый путь реакции, благодаря увеличению стерической доступности металлического центра. Автором были установлены условия образования диводородных связей  $(tBuPCP)PdH$  со спиртами, фенолами и МН-кислотами, получены их спектральные и термодинамические характеристики, а также расстояния  $H\cdots H$  в ДВС комплексах и найдены структуры водородно-связанных комплексов и комплексов с молекулярным водородом, образующихся в качестве интермедиатов реакции между  $(tBuPCP)PdH$  и металлоорганическими кислотами  $LW(CO)_3H$  ( $L = Cr, Tr$ ). Показано, что термодинамическая стабильность ионных интермедиатов в системе  $(tBuPCP)MN/LW(C\bullet)_3H$  увеличивается при замене циклопентаденильного лиганда на триспиразоллибборатный. Установлено, что продуктом реакции между двумя нейтральными гидридами является биметаллическая ионная пара

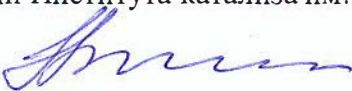
[LW(CO)<sub>2</sub>(μ-CO)··Pd(tBuPCP)], которая способна подобно FLP («фрустрированной Льюисовой паре») обратимо присоединять молекулярный водород. Впервые показана активность биметаллической ионной пары [LW(CO)<sub>2</sub>(μ-CO)··Pd(tBuPCP)] в реакции каталитического дегидрирования амин-боранов, найдены условия ее протекания. Осиповой продемонстрирована принципиальная роль биметаллической системы в активации связей ВН и NH амин-борана.

Приведенные выше результаты, полученные Осиповой Е.С., также представляют несомненный практический интерес.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Осиповой Е.С. не вызывают сомнения. Они подтверждаются данными, полученными с применением комплекса независимых и взаимодополняющих друг друга методов исследований, сопоставимостью и соответствием с экспериментальными и теоретическими данными других авторов, анализом погрешностей экспериментов по стандартным методикам, непротиворечивостью полученных научных положений с основами органической химии и физических методов исследований органических соединений.

В целом диссертационная работа Осиповой Е.С. может квалифицироваться как крупное научное достижение в области химии гидридных комплексов переходных металлов. Результаты работы исчерпывающе отражены в виде публикаций в рецензируемых журналах и докладах на научных конференциях различного уровня.

К замечаниям по работе следует отнести встречающиеся опечатки и несогласованные предложения. Указанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают ценности работы и общего благоприятного впечатления от нее. Диссертационная работа Осиповой Е.С. является цельным и логичным исследованием, представляющим большой научный и практический интерес. Работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Осипова Елена Сергеевна, достойна присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – Физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
д.х.н., проф. РАН  Адонин Н.Ю.

Подпись Н.Ю. Адонина **удостоверено**  
Ученый секретарь Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
д.х.н., проф. РАН  Козлов Д.В.

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел. +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: adonin@catalysis.ru