

УТВЕРЖДАЮ



Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА – Российский
технологический университет»

Н.И. Прокопов
Н.И. Прокопов
«24» декабря 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу 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

Развитие углеводородной энергетики в XX веке неизбежно привело к возникновению ряда проблем планетарного масштаба, которые требуют безотлагательного решения. Основываясь на использовании продуктов переработки невозполнимых природных запасов нефти, газа и угля и находясь в условиях постоянного наращивания темпов их потребления, данная отрасль, по некоторым оценкам, рискует столкнуться с глобальным кризисом уже через несколько десятков лет. Будучи “грязной” энергетикой, она явилась одной из причин возникновения экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды и глобальным изменением климата, последствия которых человечество уже ощущает на себе. Водородная энергетика давно привлекает к себе внимание мировой общественности как экологически наиболее безопасная и приоритетная альтернатива среди всех сырьевых типов энергетики. В связи с этим, усилиями научно-исследовательских коллективов академических центров и промышленных корпораций по всему миру ведутся разработки технологий, необходимых для создания безопасных систем хранения и использования водорода. В настоящее время в качестве систем для хранения и получения H_2 активно изучаются амин-бораны, отличающиеся большой массовой долей водорода в составе. Пронессы каталитического дегидрирования амин-боранов дают возможность получения не только водорода, но и разнообразных продуктов, важных с фундаментальной и практической точек зрения. В

данном контексте, в литературе постоянно появляются работы, посвященные синтезу и исследованию каталитической активности в процессах гидрирования-дегидрирования новых металлокомплексных соединений, однако доля работ, посвященных изучению механизмов данных реакций, особенно с учётом внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, по-прежнему относительно невелика. В связи с этим любые результаты фундаментальных исследований механизмов реакций с переносом протона и гидрида, а также поиск мягких способов активации E-H связей (E = H, M, O, N, B) за счет межмолекулярных взаимодействий имеют особую значимость для **современной теоретической и прикладной науки.**

Работа Осиповой Е.С. посвящена всестороннему изучению роли межмолекулярных взаимодействий в кислотно-основных реакциях, в том числе каталитических с участием гидридов иридия и палладия с пинцетными (пинцерными) лигандами (^{tBu}PCP)IrH(Cl), (^{tBu}PCP)IrH(Cl)CO, (^{tBu}PCN)IrH(Cl) (^{tBu}PCP = 2,6-бис[(ди-*трет*-бутилфосфино)метил]-бензол, ^{tBu}PCN = 1-[3-[(ди-*трет*-бутилфосфино)метил]фепил]-1H-пиразол) и (^{tBu}PCP)PdH. Данное исследование, выполненное на стыке химии элементоорганических соединений и физической химии по двум специальностям (02.00.04 и 02.00.08), с учетом вышесказанного, безусловно, является **весьма актуальным.**

Новизна и значимость для науки обсуждаемой работы заключается в том, что автором охарактеризованы межмолекулярные комплексы между иридиевыми гидридохлоридами с пинцетными лигандами и органическими кислотами и основаниями. Показано, что протоноакцепторная способность атома Cl (в Cl...H-X комплексах) увеличивается в ряду (^{tBu}PCP)IrH(CO)(Cl) < (^{tBu}PCP)IrH(Cl) < (^{tBu}PCN)IrH(Cl). Установлено, что координация органических оснований по атому иридия приводит к удлинению связи Ir-Cl. Установлено, что комплексы иридия (^{tBu}PCP)IrH(Cl) и (^{tBu}PCN)IrH(Cl) проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов, причем комплекс (^{tBu}PCN)IrH(Cl) демонстрирует более высокие скорости и рост конверсии. Охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты процесса, предложен принципиально новый механизм дегидрирования амин-боранов, ключевой стадией которого является активация B-H и N-H связей. Показано, что замена ^{tBu}PCP лиганда на ^{tBu}PCN благодаря увеличению стерической доступности металлического центра открывает дополнительный путь реакции. Охарактеризованы диводородные связи (^{tBu}PCP)PdH со спиртами, фенолами и LW(CO)₃H как кислотами, получены их спектральные и термодинамические характеристики, расстояния H...H в ДВС комплексах. Показано, что ДВС комплексы являются интермедиатами протон-гидридного переноса.

Установлено, что продуктом реакции между двумя нейтральными гидридами является биметаллическая ионная пара $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$, которая способна подобно «фрустрированной Льюисовой паре» обратимо присоединять молекулярный водород. Показана активность биметаллической ионной пары $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$ в каталитическом дегидрировании амин-боранов. Найдены условия реакции и продемонстрирована принципиальная роль биметаллической системы в активации связей В-Н и N-H амин-борана.

Диссертационная работа Осиповой Е.С. построена традиционно. Она состоит из введения, в котором автором дается краткая характеристика области исследования, ставится задача работы и приводятся основные достижения диссертанта, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц и 70 рисунков. Библиографический список литературы насчитывает 157 ссылок.

Литературный обзор состоит из двух частей: в первой рассматриваются классические и диводородные связи (ДВС), спектральные (ИК, ЯМР, УФ) критерии их образования, способы определения длины ДВС из экспериментальных, расчетных и кристаллографических данных. Проведенный анализ литературных данных показывает, что имеется достаточный набор методов для исследования различных Н-комплексов. Второй раздел посвящен анализу данных по дегидрированию амин-боранов комплексами переходных металлов 9-10 групп. Показано, что, несмотря на огромный интерес к данному процессу, роль слабых нековалентных взаимодействий с участием гидридных комплексов переходных металлов практически не рассматривается. То есть из литературного обзора плавно вытекает постановка задачи, ее актуальность, методология и необходимость проведения данного исследования.

Вторая глава посвящена непосредственно обсуждению полученных результатов, в ней рассмотрены взаимодействия гидридных комплексов иридия и палладия с пинцетными лигандами с кислотами и основаниями. В качестве реакционных контрагентов пинцетных комплексов в работе использован богатый набор кислот и оснований: полифторированные спирты, фенолы, нитрилы, пиридины, амин-бораны (Me_3NBH_3 , Me_2NHBH_3 , $tBuNH_2BH_3$, NI_3BH_3) и гидриды вольфрама $LW(CO)_3H$ ($L = \eta^5-C_5H_5$, $NB(pz)_3$). Следует отметить, что взаимодействие с амин-боранами исследовано как в

стехиометрических, так и в каталитических условиях. Несомненной удачей авторов является использование биметаллической ионной пары Pd/W для активации амин-борана. Исследование проведено на самом высоком современном уровне с использованием различных физических и физико-химических методов (ИК, УФ-видимая и ^1H , ^{31}P , ^{15}N , ^{11}B , ^1H - ^{15}N HMBC ЯМР спектроскопия и др.) в широком диапазоне температур ($190 \div 300$ K) в средах различной полярности. В работе активно используются изотопно-меченные субстраты, в частности для определения состава смесей изомерных комплексов (^{15}N -пиридин) и кинетического изотопного эффекта (ND_3BH_3 , NH_3BD_3 и ND_3BD_3). Кинетические исследования проведены различными методами: кроме спектральных и волюметрических исследований использована техника измерения давления в закрытой системе «Man on the Moon», что позволило получить кинетические характеристики и оценить активационные параметры. Следуя современным тенденциям в изучаемой области, для подтверждения и обоснования заключений о строении водородно-связанных комплексов и интермедиатов в каталитических процессах дегидрирования, механизмах активации субстратов и особенностях протон-гидридного переноса автор активно привлекает квантово-химические расчеты методом функционала плотности (DFT/M06 и DFT/B3LYP). В результате согласованного и умелого использования всего многообразия экспериментальных подходов и расчетных техник в работе получен внушительный массив фактического материала – спектральных характеристик, термодинамических и структурных параметров, данных кинетических исследований, выявлен ряд важных закономерностей и отмечен ряд общих тенденций.

Несмотря на общее высокое качество выполнения работы, по диссертации имеются отдельные замечания:

1. В некоторых схемах не переведены на русский язык отдельные термины, аббревиатуры, условия проведения реакций и комментарии к механистическим стадиям.
2. Среди внушительного пакета ЯМР-спектральных экспериментов на различных ядрах в широком температурном диапазоне, автор не использует данные вполне доступных в наше время 1D- и 2D-НЕТСОР-методик ^{13}C ЯМР-спектроскопии, которые могли бы существенно усилить доказательную базу в отношении строения образующихся гидридно-связанных комплексов, координационных соединений и т.д.
3. Сомнительна отмеченная автором важность взаимодействия $\text{H}_{\text{Pd}} \cdots \text{H}_{\text{Cr}}$ при образовании диводородной связи (ДВС) $\text{H}_{\text{Pd}} \cdots \text{H}_{\text{W}}$ в паре (^{119}RfP)PdII – $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$. Исчезновение ДВС при переходе к Cr^* -аналогу, вероятнее всего вызвано не

- отсутствием подобного $H_{Pd} \cdots H_{Cr}$ контакта в паре $(^{181}BiPCP)PdH - Cr^*W(CO)_3H$, а ожидаемыми стерическими препятствиями со стороны более объемного Cr^* -лиганда.
4. Для тестовых бинарных систем $[Tr(CO)_3W]^-/DMAБ$, $[(^{181}BiPCP)Pd]^+/DMAБ$ автором не указаны противоионы, природа которых могла бы оказывать определенное влияние на рассматриваемые в работе процессы.

Однако следует подчеркнуть то, что приведенные замечания не носят принципиальный характер и не припижают качество работы в целом.

Достоверность и новизна полученных результатов, а также обоснованность сформулированных автором выводов не вызывают сомнений. Работа Осиповой Е.С. представляет собой **целостное научное исследование**, которое имеет существенное значение не только для решения задачи освоения новых экологичных источников энергии на основе безопасных водородсодержащих материалов, но и для развития химии гидридов переходных металлов и непереходных элементов, что определяет практическую значимость данного исследования.

Материалы диссертации хорошо представлены научной общественности. Они опубликованы в 4 статьях в ведущих международных журналах, рекомендованных ВАК, и представлены 7 докладами на международных, российских конференциях и симпозиумах. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации.**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений по следующим пунктам: п.3 – Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; п.4. – Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; п.5 – Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений, а также паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по пунктам: п.1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п.10 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях ученых Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Саратовского, Иркутского и Казанского государственных университетов, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института химической физики им. А.Н. Фрумкина РАН, Института металлоорганических

соединений им. Г.А. Разуваева РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и других ведущих научно-исследовательских коллективов, занимающихся изучением межмолекулярных взаимодействий, процессов переноса протона в элементорганической химии и катализом, а также проблемами водородной энергетики.

В целом, диссертация Осиповой Е.С. представляет собой завершенное, четко спланированное и успешно выполненное исследование. Научно-исследовательская работа Осиповой Елены Сергеевны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями, внесенными Постановлением правительства РФ от 21 апреля 2016 года №335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Осипова Елена Сергеевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата наук по специальностям 02.00.08 – химия элементорганических соединений и 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат заслушан и обсужден на совместном научном семинаре кафедр физической химии им. Я.К. Сыркина и общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», протокол № 5 от 24.12.2018 г.

Профессор кафедры физической химии имени Сыркина Я.К.
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
доцент
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
e-mail: shamsiev.r@gmail.com



Шамсиев Равшан Сабитович

Профессор кафедры общей химической технологии
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
доктор химических наук (05.17.04–
Технология органических веществ), профессор
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
e-mail: pestovsm@yandex.ru



Брук Лев Григорьевич

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
Тел.: +7 499 215-65-65; e-mail: rector@mirea.ru; <https://www.mirea.ru/>