

«УТВЕЖДАЮ»

Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА-Российский
технологический университет»



Прокопов Н.И.

«30» 04 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Бердюгина Семена Николаевича

«Гидроксокомплексы родия(III): исследование процессов образования и каталитическая активность», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки)

Гидроксокомплексы родия(III) в настоящее время привлекают внимание обширного круга исследователей, поскольку они могут быть использованы для приготовления гетерогенных катализаторов, а их соли со щелочными и щелочноземельными металлами служат прекурсорами практически важных оксидных материалов. Эти соединения являются промежуточными при приготовлении сульфатных электролитов родирования. Нельзя также не отметить роль гидроксокомплексов в аффинаже платиновых металлов для разделения платины и родия способом, основанным на различной скорости образования их гидроксокомплексов в сильнощелочных растворах.

Хорошо известно, что наилучшим способом получения гидроксокомплексов родия(III) является обработка хлорокомплексов концентрированными растворами щелочей, однако в ходе этого процесса

возникают значительные трудности, обусловленные инертностью комплексов родия(III), образованием полиядерных форм, в которых атомы родия связаны между собой мостиковыми гидроксолигандами, и, как следствие, неполным замещением хлоридных лигандов на гидроксо-лиганды. Очевидно, что состав материалов на основе гидроксокомплексов родия(III) и, соответственно, их свойства, будут значительно зависеть от условий приготовления указанных комплексов (температуры, времени выдерживания, концентрации реагентов). Процессы замещения хлоридных лигандов на гидроксидные и процессы поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) систематически не изучались.

Отсюда не вызывает сомнений, что диссертационная работа Семена Николаевича Бердюгина, посвященная установлению закономерностей образования моно- и полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из $K_3[RhCl_6]$ в растворах NaOH и выявлению их каталитической активности в реакции перегруппировки оксимов в амиды, выполнена на **актуальную** тему.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, который включает в себя 117 релевантных источников. Диссертация изложена на 119 страницах и содержит 55 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения.

Во **введении** диссертантом обоснованы актуальность, степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и вполне корректно поставлены задачи работы, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертационной работы приводится обзор литературы, который логически разделен на две части. В первой части подробно обсуждается востребованность гидроксокомплексов родия(III) в химической науке. Сделан акцент на применение этих комплексов в бурно развивающейся области – гетерогенном катализе. Обсуждается использование соединений на

основе гидроксокомплексов в качестве предшественников оксидных материалов с уникальными свойствами, а также описывается схема разделения платины и родия, в основе которой лежит способность хлорокомплексов родия(III) гидролизироваться в щелочных растворах с образованием гидроксокомплексов с более высокой скоростью, чем в случае хлорокомплексов платины(IV). Во второй части литературного обзора обсуждаются способы получения гидроксокомплексов родия(III), главным из которых является гидролиз хлорокомплексов в концентрированных растворах щелочей. Автор обращает внимание, что этот процесс практически не изучен, несмотря на то, что гидролиз хлорокомплексов в кислотах, наоборот, исследован досконально. Рассмотрены также гидроксокомплексы родия в более высокой, чем +3, степени окисления.

Вторая глава посвящена описанию приборов и инструментов, использованных в работе, методикам синтеза изучаемых комплексных соединений, исследования кинетики реакции замещения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, а также приготовления и тестирования катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III).

Третья глава содержит обсуждение полученных в ходе выполнения работы экспериментальных результатов. Она состоит из трех основных блоков.

В первом блоке обсуждается кинетика щелочного гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с образованием $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$. Показано, что замещение лигандов ускоряется при введении в координационную сферу родия гидроксолигандов. Приведены DFT-расчеты, объясняющие разницу между скоростями гидролиза в кислой и щелочной среде, а также дается сравнение щелочного гидролиза не только иона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, но и анионных комплексов других платиновых металлов. Завершает этот блок обсуждение гидроксородатов(III) щелочноземельных металлов.

Во втором блоке рассмотрена скорость процесса поликонденсации, которая, изученная методами электронной спектроскопии поглощения и капиллярного зонного электрофореза. Обнаружено, что при увеличении концентрации щелочи и уменьшении концентрации родия процесс конденсации замедляется. Получен один из продуктов конденсации – димерный комплекс, выделенный в виде соли $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Охарактеризованы его кристаллическая структура и свойства.

В последнем блоке дается описание приготовленных в работе катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III), приготовленных в разных условиях, и поэтому имеющих различный состав активных центров. Катализаторы были изучены широким набором физико-химических методов (КР-спектроскопия, РФА, EXAFS, электронная микроскопия), и протестированы в модельной реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид. По данным тестов, катализаторы, содержащие полиядерные гидроксокомплексы родия(III), оказались эффективнее, особенно на начальных этапах реакции, чем катализаторы, в состав которых входит исключительно $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ анион. Автором высказаны несколько не противоречащих друг другу предположений о причинах в разнице активности.

В заключении диссертации сформулированы выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Детальное ознакомление с результатами работы позволяют утверждать, что **научная новизна** исследования заключается в определении стадийности гидролиза хлорокомплексов родия(III) в растворах щелочей на примере $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ аниона, установлении кинетических параметров реакции замещения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ и их зависимости от различных условий (температура, концентрации реагентов, ионный состав растворов). Впервые обнаружено значительное ускорение реакции замещения лигандов при наличии в комплексе хотя бы одного гидроксолиганда, для объяснения которого авторы использовали современные вычислительные методы (DFT-расчеты). В

качестве методов изучения поликонденсации предложены два метода – электронная спектроскопия и капиллярный зонный электрофорез. Установлено, что на начальных этапах поликонденсации родий представлен в виде четырех гидроксокомплексов с числом центральных атомов от 1 до 4. Обнаружено, что при увеличении концентрации родия либо уменьшении концентрации щелочи, скорость поликонденсации увеличивается. Кроме этого, в настоящей работе выделен и структурно охарактеризован димерный комплекс в виде соли $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая является перспективным предшественником для приготовления родий-содержащих гетерогенных катализаторов.

Отдельно стоит практическую значимость исследования, в котором впервые предложен способ выделения гидроксокомплексов родия(III) в твердую фазу в виде солей с щелочноземельными металлами, при котором сохраняется соотношение между различными формами родия. Этот способ был использован для приготовления катализаторов различного состава, протестированных в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид. Показано, что каталитическая активность значительно зависит от того, какими комплексными формами родия образован катализатор.

Диссертационная работа содержит результаты, весьма убедительно обоснованные совокупностью различных современных методов исследования – спектральными (ЭСП, ИК, КР, EXAFS, ЯМР), РФА, РСтА, термический анализ, ВЭЖХ, капиллярный зонный электрофорез и др., что подтверждает их достоверность.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

По диссертации С.Н. Бердюгина можно сделать несколько замечаний, которые, скорее, носят характер пожеланий:

1. Главы диссертационной работы излишне структурированы, в каждом разделе есть 10 и более подразделов, появляются заголовки третьего уровня. Это обстоятельство затрудняет восприятие материала диссертации.
2. Согласно логике изложение и логике паспорта специальности Неорганическая химия во главе работы – исследование процессов комплексообразования Rh(III) в щелочных растворах, а затем уже каталитическая активность. Эту последовательность стоило соблюсти и в литературном обзоре.
3. Представляется целесообразным при изложении результатов заранее четко оговорить, что автор понимает под «высокой» и «низкой» концентрацией щелочи в исследуемых растворах, т.к. это относительные понятия, которые каждый расценивает, исходя из собственных представлений и собственного опыта.

Указанные замечания несколько не снижают научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы.

Ее результаты целесообразно рекомендовать для ознакомления таким организациям, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ООО «Институт Гипроникель».

Основное содержание диссертации представлено на 6 российских и международных конференциях и опубликовано в опубликовано 4-х статьях в международных рецензируемых изданиях, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и соответствуют требованиям ВАК РФ.

Результаты работы С.Н. Бердюгина соответствуют паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия, в частности, п.1 – Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п.5 – Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; п.7 – Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

На основании вышеизложенного следует заключить, что по актуальности, новизне, уровню решения поставленных задач диссертационная работа Бердюгина С.Н. на тему «Гидрохсокомплексы родия(III): исследование процессов образования и каталитическая активность» соответствует п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), предъявляемым Высшей аттестационной комиссией РФ к кандидатским диссертациям. Она является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача по выявлению особенностей комплексообразования гексахлорородат(III)-ионов в щелочных растворах, получению гидрохсокомплексов и установлению их каталитической активности в реакции перегруппировки оксимов в амиды, которая имеет важное практическое значение. Автор работы, Семен Николаевич Бердюгин, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Бердюгина С.Н. и отзыв ведущей организации рассмотрены, обсуждены и одобрены на заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова (протокол заседания от 24 марта 2020 г. №13).

Доктор химических наук,
профессор



Фомичев В.В.

На обработку персональных данных согласен.

Доктор химических наук, профессор,
профессор
кафедры химии и технологии редких и
рассеянных элементов, наноразмерных
и композиционных материалов

им. К.А. Большакова

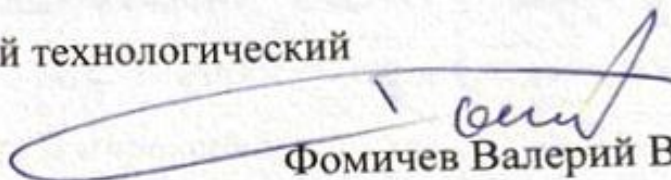
ФБГОУ «МИРЭА-Российский технологический
университет»

05.03.1946

119451, г. Москва,

Пр. Вернадского, 78;

Тел. +7 (499)215-6565, д. 2-90



Фомичев Валерий Вячеславович

Подпись Фомичева В.В. заверяю

Начальник Управления кадров

Филатенко Л.Г.



Подпись
заверено.

Фомичев В.В.

Филатенко Л.Г.