

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Бердюгина Семена Николаевича на тему: «ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III): ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.01 – неорганическая химия

Гидрохсокомплексы родия(III) выступают в качестве интересных объектов исследования, поскольку они являются катализаторами реакции С-С-присоединения, перегруппировки альдоксимов в амиды, а также используются для приготовления катализаторов фотокаталитического разложения воды. Этим спектр применения гидрохсокомплексов не ограничивается, так как они используются в качестве предшественников оксидных материалов с новыми свойствами. Помимо этого образование гидрохсокомплексов может быть использовано для разделения платины и родия из совместных растворов, а также для приготовления сульфатных растворов родия(III), использующихся для электрохимического родирования.

Представленный в литературе способ получения гидрохсокомплексов родия(III) основан на щелочном гидролизе его хлорокомплексов, однако в силу ряда причин этот процесс практически не изучен. Достоверно установлено, что в ходе процесса может протекать замещения хлоридных лигандов на гидроксидные, однако скорость и глубина протекания реакции не установлены. Также показано, что гидрохсокомплексы в щелочных растворах способны поликонденсироваться с образованием полиядерных комплексов, в которых атомы родия связаны между собой с помощью мостиковых гидроксолигандов, однако, как и в предыдущем случае детали процесса образования таких комплексов неизвестны. Неполное замещение, а также образование полиядерных комплексов в значительной степени влияет на свойства получаемых материалов, указанных в предыдущем абзаце, поэтому тему диссертации, представленную к защите Бердюгиным С.Н., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Бердюгина С.Н. написана по традиционному плану, она изложена на 119 страницах и состоит из введения, литературного обзора (1 гл.), экспериментальной части (2 гл.), результатов и их обсуждений (3 гл.), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (117 наименований) и приложений. Диссертация включает 22 таблицы, 55 рисунков и 3 приложения.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы. В *главе 1* подробно изложены литературные данные о востребованности гидрохсокомплексов родия(III), об известных методах синтеза этих соединений, приведены структуры синтезированных ранее гидрохсокродиагов щелочных и щелочноземельных металлов, а также производных соединений — аквагидрохсокомплексов, родийсодержащих полиокометаллатов и гидрохсокомплексов родия в высоких степенях окисления. Для сравнения представлен обзор гидролиза хлорокомплексов в кислой среде. На основании анализа литературы сделан вывод об актуальности настоящего исследования и намечен его план. В *главе 2* подробно описыва-

ются эксперименты, проведенные автором в ходе настоящего исследования, а также приборы, инструменты и реактивы использованные в нем. В *главе 3* автор описывает полученные в ходе выполнения экспериментальной работы и анализирует их, в том числе сравнивая с представленными в литературе данными. Автором было подробно изучено взаимодействие хлорокомплексов родия(III) с щелочами, и установлены основные закономерности процессов замещения хлоридных лигандов на гидроксидные и поликонденсации гидроксокомплексов родия(III). Кроме этого, впервые было показано влияние условий приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) на их каталитическую активность.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Детально изучен путь гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочах при различной концентрации реагентов и в широком диапазоне температур реакции, в результате чего установлено, что замещение хлоридных лигандов на гидроксидные протекает на несколько порядков быстрее, чем образование полиядерных гидроксокомплексов.
2. Процесс замещения хлоридных лигандов ускоряется более чем на порядок при введении во внутреннюю координационную сферу гидроксолигандов, и он завершается количественным образованием $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ аниона при наличии достаточного избытка щелочи.
3. На первых стадиях поликонденсации происходит образование трех полиядерных гидроксокомплексов родия(III), а именно димерного, тримерного и тетрамерного, причем скорость процесса увеличивается при увеличении температуры и концентрации родия, а также при уменьшении концентрации щелочи.
4. Предложено несколько методов (ЭСР и КЗЭ), подходящих для контроля за составом щелочных растворов хлоро и гидроксокомплексов родия на различных этапах гидролиза этих соединений.
5. Показана возможность количественного выделения гидроксокомплексов родия(III) из щелочных растворов в виде солей с щелочноземельными металлами.
6. Продемонстрировано значительное влияние условий приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) на их каталитическую активность на примере реакции перегруппировки бензальдоксимов в бензамид и предложено не противоречащее экспериментальным данным объяснение наблюдаемой зависимости.]

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы при разработке методов синтеза новых родий-содержащих катализаторов для тонкого органического синтеза и водородной энергетики, материалов на основе смешанных оксидов родия и щелочных/щелочноземельных металлов, а также для оптимизации существующих способов приготовления сульфатных и нитратных растворов родия с целью увеличения качества покрытий из родия и эксплуатационных характеристик существующих катализаторов.

Вместе с тем, к работе есть ряд замечаний и вопросов.

1. В диссертации исследуется гидролиз аниона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в щелочных растворах, в том числе, в растворах крепких щелочей (8M). В таких системах вода находится преимущественно в связанном состоянии в аквакомплексах $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. В связи с этим возникает вопрос, каким образом вода в растворах крепких щелочей будет участвовать в гидролизе $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с образованием аквакомплекса $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$?

2. В работе используется рентгенография порошков для фазового анализа, а также проводится оценка изменения размеров кристаллитов фаз в ходе гидротермальной перекристаллизации (с. 71 и др.) вместе с тем, не проведены расчеты размеров кристаллитов исходя из ширины рефлексов в соответствующих дифрактограммах (по формуле Шеррера).

3. В работе проведено исследование гидроксородиатов щелочноземельных металлов методом сканирующей электронной микроскопии. При этом разрешение представленных на рис.33 микрофотографий недостаточно высоко чтобы судить о морфологии образцов с размером частиц ниже 20 нм. Однако соискатель делает заключение, что кальциевые гидроксородиаты «существуют в виде разупорядоченных наночастиц» и что «их практически невозможно изучать методами рентгеновской дифракции». Следует возразить, что размер кристаллитов 20 нм не является ограничением для возможности изучения методом рентгенографии порошка, а для изучения кристалличности и морфологии таких высокодисперсных объектов нужна микроскопия более высокого разрешения, в том числе просвечивающая электронная микроскопия, которая бы также позволила изучить данные объекты методом электронной дифракции.

4. В диссертации не проводится сравнение структуры катиона димерного гидроксомостикового аквакомплекса родия $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ в полученном автором нитрате и в ранее выделенных с сульфатным и другими анионами (ссылки [22,26] и Phillips, et al., JACS (2006), 128, 3912.).

5. Представленных в диссертации на рис 51 единичных для каждого образца микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HR-TEM), недостаточно, чтобы судить о сложной морфологии катализаторов. Для описания морфологии таких сложных композитов необходимо параллельное изучение просвечивающей электронной микроскопией. Такое исследование позволяет исключить влияние пробоподготовки на состав и морфологию образца. Представленного на рисунке разрешения (шкала 500 и 100 нм, соответственно) явно недостаточно, чтобы выделить частицы, увидеть фазовый контраст и по нему идентифицировать фазы. Кроме того, полезным было бы провести исследования методом электронной дифракции выделенной области, что позволило бы надёжно идентифицировать фазы. Аналогичное замечание можно сделать и по рисунку 55, где разрешение микрофотографии недостаточно, чтобы исключить наличие металлических наночастиц. Я бы посоветовал для надежной идентификации состояний окисления родия использовать метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссер-

тации отражены в 4 статьях в международных изданиях, а также представлены в виде тезисов 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа «Гидрокомплексы родия(III): исследование процессов образования и каталитическая активность» отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Бердюгин Семен Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Доктор химических наук
Заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН
30.04.2020

Приходченко Петр Валерьевич

Ленинский проспект, д. 31,
Москва, 119991
Тел. 8 (495) 952-07-87

Подпись руки Приходченко П. В.
удостоверено
Зам. директора ИОИХ РАН
Бурисев М. Ю.

