

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию БЕРДЮГИНА СЕМЕНА НИКОЛАЕВИЧА «Гидроксокомплексы родия(III): исследование процесса образования и каталитическая активность», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.1 – неорганическая химия

Благородный металл родий относится очень редкому и рассеянному элементу. При этом его цена в 5-10 раз превышает цены на другие драгоценные металлы. Несмотря на это, он широко востребован в различных сферах: для ювелирных изделий, конструкционных материалов, лазеров, температурных датчиков, элемента термопар, позволяющих работать при температурах более 2000°C, и т.д. Родий входит в состав ряда промышленных катализаторов, например, используется в каталитических нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей, при получении уксусной кислоты из метилового спирта, в гидроформилировании олефинов и производстве азотной кислоты. В связи с этим исследованию Rh-содержащих соединений уделяется повышенное внимание.

В области исследования химических свойств родия накоплен огромный материал. Однако, независимо от глубины проработки любой изучаемой темы, специалистам, развивающим данное направление, как правило, не хватает достоверной информации по ряду вопросов. Одним из таких актуальных направлений является исследование процессов с участием комплексов родия(III) в щелочной среде. Соискателем было показано, что особенности щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III), приводящего к образованию гидроксокомплексов родия, изложенные в литературе, не позволяют в полной мере судить о стадийности, кинетических характеристиках данного процесса и зависимости состава продуктов от условий проведения реакции. Поэтому диссертационная работа Семена Николаевича: «Гидроксокомплексы родия(III): исследование процесса образования и каталитическая активность», направленная на изучение закономерностей образования моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из гексахлорородиата(III) калия в растворах NaOH, представляется весьма актуальной.

Диссертация изложена на 119 страницах и состоит из введения, 3-х глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение. Завершают диссертацию заключение, выводы, список литературы из 117 наименований и приложения П1 – П3.

**Во введении** в сжатой форме представлена информация по исследованиям, связанным с получением и использованием гидроксокомплексов родия(III). Сформулированы цель, научная новизна, направления исследований, практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

**Глава I** представляет собой литературный обзор по каталитическим процессам с участием родиевых катализаторов. Материал хорошо структурирован, строго соответствует теме работы и содержит обширные сведения по анализу состава, строения и способов приготовления различных гидроксокомплексов родия. Последние, как правило, получают гидролизом водных растворов  $RhCl_3$  щелочами при  $pH > 7$ . В обзоре также рассматривается состав продуктов, получаемых в кислых средах, и обсуждаются процессы поликонденсации гидроксокомплексов родия при их старении в щелочных растворах.

По результатам анализа литературных данных представлено «Заключение», в котором соискателем сформулированы конкретные задачи диссертационной работы в области исследования процессов образования моно- и полиядерных гидроксокомплексов родия(III).

- По литературному обзору имеются замечания, связанные с изложением информации и ее обсуждением. В ряде случаев материал представлен так, что возникают трудности с его однозначной оценкой. В качестве примера ниже приведен фрагмент текста из одного абзаца на стр. 13-14. Здесь и далее цитирование авторского текста выделяется курсивом. *«Гидроксиды платиновых металлов также проявляют активность в данной реакции, при этом они обладают рядом преимуществ... они являются малорастворимыми в воде, что позволяет готовить стабильные гетерогенные катализаторы»*. Что соискатель имел в виду? При приготовлении нанесенных катализаторов, как правило, используют растворимые в воде предшественники активного компонента. Далее: *«Были протестированы гидроксиды родия(III), палладия(II), иридия(III), рутения(II) и платины(II) в реакции перегруппировки альдоксимов в амиды, в*



результате чего было установлено, что именно комплексы родия(III) проявляют наивысшую активность, практически не приводя к образованию побочных продуктов. В связи с этим катализаторы на их основе были приготовлены и протестированы на различных субстратах в следующей работе [1]». Непонятно, о сравнении каких конкретно катализаторов идет речь (нет литературных ссылок), на основании чего следует вывод, что именно комплексы родия(III) проявляют максимальную активность в реакции перегруппировки альдоксимов? Для иллюстрации каталитических свойств ряда катализаторов приводятся 2 таблицы (№№1 и 2). Однако, по ним нельзя оценить относительную активность катализаторов. Кроме того, в тексте не указано, взяты ли эти таблицы из других статей или составлены соискателем.

В экспериментальной части (глава II) описаны использованные в работе приборы и материалы, методики проведения экспериментов. Представлены способы синтеза исходных соединений родия:  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ ,  $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ ,  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ , а также методика получения нового соединения  $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ .

Семеном Николаевичем самостоятельно был выполнен синтез указанных выше Rh-содержащих соединений, проведены исследования по подготовке образцов для исследования состава щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) методом капиллярного зонного электрофореза, а также по обработке и обсуждению полученных экспериментальных данных. Также автором самостоятельно разработан метод нанесения гидроксокомплексов родия(III) различного состава на поверхность оксида алюминия и выполнены каталитические испытания этих соединений.

Следует отметить, что в экспериментальной части отражены все необходимые аспекты по описанию реактивов, составу, способу получения и подходам к исследованию изучаемых объектов. Однако, по стилю изложения материала возникает следующее замечание.

- В начале раздела, посвященного синтезу исходных соединений родия, следовало бы дать преамбулу, методики получения каких катализаторов и почему будут приведены. В самих методиках следовало указать, откуда

взяты эти методики. Аналогичное замечание относится и к разделу 2.6 по приготовлению катализаторов.

**III глава** «Результаты и их обсуждение» представлена семью разделами. В этой главе помимо предоставления общих сведений о гидролизе хлорокомплексов родия(III) в сильнощелочных растворах детально рассмотрены особенности процесса замещения хлоридных лигандов в анионе  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  на гидроксидные. С помощью методов электронной спектроскопии поглощения и капиллярного зонного электрофореза изучен процесс поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) при их «старении» в щелочных растворах. В диссертационной работе показано, что для этих 2 процессов (замещение лигандов и поликонденсация) при концентрации щелочи в растворе  $>0.5\text{M}$  скорость замещения оказывается на порядок выше скорости поликонденсации, что позволяет, изменяя условия реакции, изучать указанные процессы отдельно.

7-ой раздел III главы связан с изучением возможности использования рассматриваемых гидроксо- и полигидроксокомплексов родия(III) в качестве предшественников нанесенных катализаторов (носитель –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Каталитические свойства приготовленных катализаторов тестировали в жидкофазной реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

Материал, изложенный в этой главе, по выполненным экспериментам отвечает сформулированным целям работы. Основные результаты этой части исследования в сжатом виде отражены соискателем в заключении и выводах к диссертационной работе.

В **заключении** и **выводах** соискателем четко формулируются основные результаты выполненного исследования. Сформулировано 7 выводов, которые соответствуют положениям, выносимым соискателем на защиту.

В качестве дополнительных замечаний и пожеланий к диссертации может быть высказано следующее:

1. В тексте диссертации встречаются неудачно сформулированные фразы, а также обнаружено значительное количество опечаток и грамматических ошибок (отмечены в рецензируемом экземпляре диссертации). Отдельные примеры: «выход реакции» - стр. 12; «Для реакции было взято 1.5% катализатора» - стр. 16; «в анионе  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ » - стр. 33; «не изучался ход



двух основных процессов» - стр. 34; « $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{3-}$ ,  $n = 0 - 6$  (b)» - стр. 64; «которая улетучивается» (про кристаллизационную воду) - стр. 81; «комплексы могут взаимодействовать как сами с собой, так и друг между другом» - стр. 92 и др.

2. В тексте (стр. 47-48) не указано, как хранили полученный раствор «М». Не переходит ли он при хранении в «П»?
3. При описании методики приготовления нанесенных катализаторов (стр. 48) указано: « $Al_2O_3$  (842 мг) диспергировали при интенсивном перемешивании в **Растворе М** или **Растворе П**, полученном на предыдущем этапе. Продолжая перемешивать дисперсию, добавляли по каплям водный раствор  $Ca(NO_3)_2$  (90 мг в 20 мл)». Предшественник нанесенного родия может сорбироваться на поверхности как за счет химического взаимодействия с поверхностными группами, так и осаждаться за счет перевода его в нерастворимую форму нитратом кальция. То есть, изменяя соотношение продолжительности стадий адсорбции и осаждения можно получать значительно отличающиеся по свойствам катализаторы. Учитывался ли соискателем этот вопрос при приготовлении нанесенных катализаторов и чем был обусловлен выбор использованной в диссертационной работе методики?

4. В условиях жидкофазного каталитического эксперимента в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид при  $140^\circ C$  создаются благоприятные условия для изменения состава и структуры нанесенных родиевых частиц, что отмечается Семеном Николаевичем в разделе 3.7. В таком случае возникает вопрос, правомерен ли вывод №7, в котором на основании изучения 2 каталитических систем в указанной реакции утверждается, что «каталитическая активность смеси полиядерных гидроксокомплексов родия и  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , осажденных на оксид алюминия в виде солей смеси полиядерных гидроксокомплексов родия и  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , осажденных на оксид алюминия в виде солей ЦЗМ, существенно превышает таковую для катализатора, содержащего только  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ »?

Приведенные замечания касаются отдельных моментов и никак не влияют на общую высокую оценку диссертации.

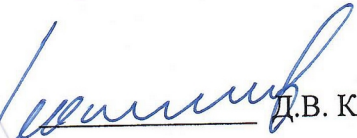
Текст автореферата полностью отражает основное содержание диссертации. В публикациях автора, включающих 10 работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, достаточно полно изложен материал диссертации.

По задачам, объему, научному уровню эксперимента и структуре предоставленная работа полностью соответствует требованиям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Бердюгин Семен Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.1 – неорганическая химия.

Д.х.н., г.н.с., руководитель лаборатории  
приготовления катализаторов  
Института катализа СО РАН  
им. Г.К. Борескова

  
А.В. Романенко

Подпись д.х.н. А.В. Романенко удостоверяю  
Ученый секретарь ИК СО РАН,  
д.х.н., профессор РАН

  
Д.В. Козлов

27.04.2020 г.