

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Поповой Анны Сергеевны «Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Управление свойствами каталитических систем является важной задачей современной химии. Одним из способов изменения координационного окружения металлоцентра может быть введение в состав соединения дополнительного металла, например, в виде металлорганических лигандов. Такой метод позволяет обеспечить контроль соотношения металлов, а также высокий выход конечных соединений. Диссертационная работа Поповой А.С. посвящена синтезу и изучению ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с пиридином и его производными, полученных путем взаимодействия исходных ацетатных комплексов с ферроценкарбоновой кислотой.

В представленной работе определены оптимальные условия синтеза 18 новых карбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с N-донорными лигандами, полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, а также изучены их термические и каталитические свойства. Из достоинств исследования можно отметить возможность варьирования структуры ацетатных комплексов палладия(II) с 2-хлорпиридином путем замены растворителя, а также несколько вариантов синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) с производными пиридина. Показано, что термолиз катионного комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$ в вакууме приводит к отщеплению части молекул пиридина и образованию молекулярного комплекса *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{FcCOO})_2]$. Для этого молекулярного комплекса установлена последовательность структурных превращений при термическом разложении в режиме *in situ* до тетрагонального интерметаллида PtFe. Также проведены каталитические испытания полученных соединений в модельной реакции окисления дифенилацетилена. Установлено, что наличие в составе комплексов ферроценкарбоксилатных лигандов влияет на направление реакции.

Работа Поповой А.С. представляет собой законченное исследование. Существенных недостатков в работе не обнаружено. Однако, в качестве замечания можно отметить некоторое количество опечаток, например, разное количество знаков после запятой в значениях шкалы температуры на графиках ДТА-ТГА.

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и международных журналах. Работа прошла апробацию на 6 международных и всероссийских конференциях. Диссертационная работа Поповой А.С. вносит вклад в развитие химии карбоксилатов палладия и платины и их применения в катализе.

Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Попова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Заведующий кафедрой Физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский авиационный институт (Национальный исследовательский
университет)»
(125993, г. Москва, Волоколамское шоссе д. 4;
(499) 158-10-44, mai@mai.ru, www.mai.ru)
доктор химических наук
(02.00.04 - Физическая химия, 02.00.06 - Высокмолекулярные соединения)

Булычев Николай Алексеевич
11.06.2024 г.

Подпись д.х.н. Н.А. Булычева удостоверяю

Заместитель начальника
Управления по работе с персоналом



М.А. Иванов

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Поповой Анны Сергеевны ««Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Карбоксилатные комплексы платиновых металлов, в том числе и гетерометаллические, достаточно распространены ввиду их применения как в качестве предшественников гетерогенных, так и гомогенных катализаторов различных процессов. Изменение лигандного окружения каталитически активного металлоцентра за счет введения в координационную сферу соединения атома дополнительного металла является одним из методов управления свойствами функциональных материалов и каталитических систем. Представленная работа посвящена одному из возможных способов – использованию металлосодержащей карбоновой кислоты, а именно ферроценкарбоновой, в качестве дополнительного металлоцентра.

В работе Поповой А.С. приведены способы получения новых ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) в различными производными пиридина. Полученные соединения выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Для соединения *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] установлена последовательность превращений при термолизе в режиме *in situ* в восстановительной среде. Изучены каталитические свойства комплексов в модельной реакции окисления 1,2-дифенилацетилен. Показано влияние карбоксилатного лиганда на направление реакции.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование. К содержанию автореферата имеются следующие замечания:

1. На рис. 4 приведена структура трехядерного комплекса 7, однако в тексте отсутствуют длины связей Pd1(3)-N и Pd1(3)-C. Особый интерес

представляет именно длина связи Pd(3)-C, поскольку комплекс 7 - единственный из всех синтезированных в данной работе, где такая связь существует. Это может служить указателем, что подобные комплексы способны активировать, а в дальнейшем, возможно, и функционализировать, молекулу бензола.

2. На стр.18 и в таблице 2 автор не поясняет, что понимается под выходом продуктов реакции. Если это относительная доля (в %) продукта на загруженный субстрат, то тогда непонятно, почему сумма выходов продуктов реакции на комплексе 19 заметно превосходит конверсию субстрата. Если под выходом продуктов подразумевается их концентрация в реакционной среде, то необходимо указывать, в каких процентах (масс., моль.) она выражается. Возможны и другие варианты, но все они требуют пояснений.

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.


По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и международных журналах. Также работа прошла апробацию на 6 международных и всероссийских конференциях. Диссертационная работа Поповой А.С. вносит вклад в развитие химии карбоксилатов палладия и платины, а также их применения в катализе.

В соответствии с паспортом специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) соискателем были выполнены исследования по пунктам: п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 2 Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; п. 7 Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов. Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2

раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Попова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитических процессов,
кандидат химических наук


В.Н.Борщ

ФИО: Борщ Вячеслав Николаевич

Ученая степень: кандидат химических наук

Специальность, по которой защищена

кандидатская диссертация: 02.00.04 «Физическая химия»

Ученое звание: нет

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН (ИСМАН).

Почтовый адрес: 142432 Московская область, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, д.8

Контактные телефоны: 8(49652) 4-64-96, 8 903 572-60-80

e-mail: borsch@ism.ac.ru

Отзыв вед.н.с., к.х.н. В.Н.Борща заверяю.

Ученый секретарь ИСМАН, к.т.н.

07.06.2024




Е.В.Петров

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Поповой Анны Сергеевны «Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Представленная диссертационная работа посвящена синтезу и исследованию новых карбоксилатных комплексных соединений палладия(II) и платины(II) в сочетании с различными ароматическими N-донорными лигандами. В работе проведен синтез гетерометаллических комплексов платины(II) и палладия(II) с металлоорганическими карбоксилатами на примере ферроценкарбоновой кислоты с варьируемым соотношением металлов разной химической природы. Получено и охарактеризовано набором физико-химических методов 18 новых карбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II). Показаны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия с N-донорными лигандами. Установлена способность комплекса $[PtPy_4](FcCOO)_2 \cdot 2MeCOOH$ при контролируемом термолизе отщеплять молекулы пиридина и сольватной уксусной кислоты, что приводит к изменению типа координации аниона ферроценкарбоновой кислоты и образованию комплекса *транс*- $[Pt(Py)_2(FcCOO)_2]$. Показано, что введение атома дополнительного металла в случае *транс*- $[Pd(L)_2(FcCOO)_2]$ непосредственно оказывает существенное влияние на путь каталитической реакции, и проявляет себя как катализатор активации C-H связей, приводя в случае конверсии дифенилацетилена к 5,10-дифенилдибензопенталену.

Существенные недостатки в работе отсутствуют. Однако некоторые моменты требуют пояснения:

– Термолиз синтезированных комплексов заканчивается формированием биметаллических или высокодисперсных смешаннооксидных фаз, что перспективно для гетерогенного катализа. Какие исследования позволят говорить о степени дисперсности образующихся фаз?

– На каком оборудовании и где проводился термолиз в вакууме и в восстановительной среде? Каким образом были выбраны температуры для таких экспериментов?

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку исследования, которое представляет собой законченную научно-квалификационную работу. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и международных журналах, а также 6 тезисов докладов конференций, что подтверждает квалификацию работы. Представленная работа вносит вклад в развитие химии карбоксилатных комплексов платиновых металлов и их применении.

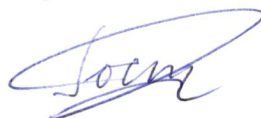
В соответствии с паспортом специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) диссертантом были выполнены исследования по

следующим пунктам: п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 3 Химическая связь и строение неорганических соединений; п. 7 Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов. Содержание автореферата полностью соответствует указанной специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Попова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки).

Старший научный сотрудник Лаборатории физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Кандидат химических наук (02.00.01 «Неорганическая химия»),
Гостева Алевтина Николаевна



17.06.2024

Контактные данные:

Адрес: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26а.

Тел.: (81555) 79-549, 75-295.

Факс: (81555) 61-658, 76-425.

Эл. почта: chemi-office@ksc.ru

Подпись Гостевой А.Н. заверяю.

Ученый секретарь Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)



к.т.н. Васильева Т.Н.