

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Поповой Анны Сергеевны «Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Катализ комплексами переходных элементов – гомогенный металлокомплексный катализ – играет ключевую роль в современном органическом синтезе. Использование комплексов переходных металлов позволяет ускорить медленно идущие реакции, а также осуществить такие превращения, которые в рамках классической, безметалльной, органической химии были невозможны. На протяжении полувека в этой области сосредоточено внимание большого числа исследовательских групп в академических и промышленных организациях, и уже достигнуты грандиозные успехи. Тем не менее, современные запросы общества ставят перед химической индустрией и учеными новые, все более сложные, задачи, решение которых может быть достигнуто с применением новых катализаторов на основе переходных элементов, в том гетерометаллических. Исходя из выше сказанного, диссертационная работа Поповой Анны Сергеевны, цель которой заключалась в синтезе и изучении ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с пиридином и его производными, является актуальным и перспективным исследованием, способствующим разработке новых подходов к созданию катализаторов с заданными свойствами.

Объектами в диссертационном исследовании выступают координационные соединения – ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы палладия(II) и платины(II), предметом исследований – их синтез, изучение превращений в реакциях с *N*-донорными лигандами, спектральных и термических свойства, а также выявление каталитической активности. На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и использованной методологии исследований считаю, что работа Поповой Анны Сергеевны полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия химической отрасли науки.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Работа изложена на 125 страницах, содержит 75 рисунков, 4 схемы и 3 таблицы. Список литературы включает 125 источников. Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы, изложены методология и методы исследования и приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, достоверность полученных результатов и выводов, связь темы диссертации с плановыми исследованиями, сведения о публикациях и апробации работы на научных конференциях.

В первой главе обобщены и проанализированы литературные данные по строению и основным подходам к получению карбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II), а также их каталитическим свойствам. Материал литературного обзора систематизирован и изложен на 47 страницах; приведенные сведения обосновывают актуальность исследования автора. Экспериментальная работа, описанная в главе 2 диссертации, выполнена на хорошем современном уровне. В ней подробно представлены

методики синтеза, физические характеристики и данные физико-химических методов анализа полученных соединений. Обсуждение собственных результатов представлено в третьей главе в шести подглавах. Диссертантом синтезированы 18 ранее не описанных карбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с N-донорными лигандами, соединения изучены комплексом физико-химических методов анализа и для всех соединений структура в кристалле изучена методом РСА. В выполненных исследованиях автором использованы современные физико-химические методы исследования структуры синтезированных соединений, их свойств и реакционной и каталитической способности. Надежность полученных данных и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Результаты выполненных автором исследований опубликованы в международных химических журналах в 4 статьях. В целом, диссертационная работа оформлена аккуратно, материал изложен последовательно и логично, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

На взгляд рецензента, необходимо отметить ряд важных результатов диссертационной работы. Так, автором определены оптимальные условия синтеза комплексов платины(II) и палладия(II), одновременно содержащих N-донорные лиганды и ацетаты и/или металлоорганические карбоксилаты. Интересным моментом рецензируемой работы можно считать выявленный факт возможности управления реакцией взаимодействия ацетата палладия(II) с 2-хлорпиридином путем варьирования растворителя. Диссертантом показано, что при проведении реакции в ацетоне в качестве растворителя происходит образование ожидаемого моноядерного производного; замена растворителя на бензол изменяет путь реакции и приводит к трехядерному производному, содержащему две металлизированные фенильные группы. Важно, что получены комплексы платины(II) и палладия(II) с ферроценкарбоновой кислоты характеризуются варьируемым соотношением металлов разной химической природы и поэтому могут выступать в роли удобных на практике предшественников в получении гетерометаллических функциональных материалов. Диссертантом также показано, что термоллиз комплекса $[PtPy_4](FcCO_2)_2 \cdot 2AcOH$ сопровождается последовательным отщеплением сольватированных молекул уксусной кислоты и двух молекул пиридина с образованием исключительно *транс*- $[PtPy_2(FcCO_2)_2]$ – установленное термическое поведение может быть использовано для получения молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II) *транс*-строения с двумя N-донорными лигандами. Отмечу, что перспективное практическое значение может иметь обнаружения диссертантом возможность селективного получения 5,10-дифенилдибензопенталена реакцией окислительной димеризации дифенилацетилена в биметаллической каталитической системе, то есть в присутствии комплексов палладия(II) с ферроценкарбоксилатными лигандами. Получающиеся полициклические ароматические системы представляют интерес в разработке органических материалов для оптоэлектроники. Автором экспериментально обоснована необходимость биметаллической каталитической системы и продемонстрировано, что в монометаллической каталитической системе, то есть в присутствии ацетатных комплексов палладия(II), реакция протекает не селективно с преимущественным образованием продукта окисления – 1,2-дифенилдикетона.

Вместе с тем при рассмотрении работы появился ряд вопросов и замечаний:

1. На взгляд рецензента, небольшое заключение в конце литературного обзора было бы уместно сделать.

2. Из описания ряда синтетических процедур не понятно до какого состояние происходило «упаривание» при комнатной температуре, то есть происходило полное улетучивание растворителя или отбирали кристаллы, находившиеся в равновесии с маточным раствором?
3. Диссертантом для большинства соединений произведена характеристика только в твердой фазе. Что можно сказать о химическом поведении целевых соединений в растворах?
4. Подтверждалась ли однородность образцов данными рентгенофазового анализа?
5. Для тех веществ, для которых описаны спектры ЯМР ^1H в растворе ДМСО-*d*₆, приведенные значения воспринимаются странными. Вещество **1** – в описании спектра ЯМР ^1H , вероятно, напутаны относительные интегральные интенсивности сигналов, мультиплетность и константы спин-спинового взаимодействия; вещества **2**, **3**, **5** и **9** – приведенное в описании спектра ЯМР ^1H количество сигналов, их относительные интегральные интенсивности и константы спин-спинового взаимодействия нуждаются в комментариях диссертанта. Проводилось ли сравнение спектров комплексов со спектрами солей соответствующих производных пиридина и карбоновых кислот в выбранном растворителе? Имеются ли какие-то сведения о наличии/отсутствии лигандного обмена на молекулы ДМСО в случае кинетически лабильных комплексов палладия(II) при их растворении в ДМСО? Что можно сказать об электропроводности данных растворов?
6. Схема 3.4. и рисунок 3.28 имеют опечатки в подписях; в таблице 3.3 следовало бы указать номера соединений рядом с их формулами и произвести нумерацию каталитических экспериментов. Для более корректного сравнения каталитической активности тестируемых соединений следовало бы повторить каталитические эксперименты с одинаковым временем экспозиции.
7. В ходе каталитических экспериментов с дифенилацетиленом был ли изолирован реакционный сосуд от воздействия света? Пробовал ли диссертант проводить каталитический эксперимент в ДМСО, из которого предварительно удален растворенный воздух?
8. С чем, по мнению диссертанта, связана более низкая каталитическая активность смеси комплексов $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_6]$ и $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OAc})$ по сравнению с активностью гетерометаллических соединений **9–11**?
9. Представляется важным сравнение полученных диссертантом результатов каталитического окисления дифенилацетилена с литературными данными. Имеются ли в литературе другие примеры окислительной димеризации дифенилацетилена? По какому механизму, по мнению диссертанта, может происходить образование 5,10-дифенилдибензо[а,е]пенталена и 2,3-дифенил-1-инденона?

Замечания не носят принципиального характера, не затрагивают сути работы и не уменьшают достоинств проделанного исследования, ценности полученных результатов, достоверности сделанных выводов и не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертационное исследование Поповой Анны Сергеевны «Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи получения и изучения ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с пиридином и его производными, имеющей важное значение для развития химической отрасли знаний в частности и для развития страны в целом. 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», 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.

Официальный оппонент:

доцент Кафедры физической органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
доктор химических наук (1.4.1. Неорганическая химия), доцент,

Кинжалов Михаил Андреевич



31.05.24

Контактные данные: m.kinzhalov@spbu.ru (e-mail)

Адрес места работы:

Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Контактные данные: spbu@spbu.ru (e-mail).

Личную подпись
М.А. Кинжалов
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей