

«Утверждаю»

Директор ФГБУН

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук,

д.х.н., академик РАН

Игорь Леонидович Федюшкин



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 (химические науки).

Актуальность темы выполненной работы. Координационные соединения металлов платиновой группы обладают высокой каталитической активностью, что привлекает к ним внимание ученых на протяжении многих десятилетий. Актуальным на данный момент направлением исследований в данной области является создание новых производных платины и палладия путем введения дополнительного металла и N-донорных лигандов в координационное окружение каталитически-активного металлоцентра. Гетерометаллические комплексы на основе карбоксилатов и ацетилацетонатов, содержащие донорные лиганды пиридинового типа, являются перспективными прекурсорами для получения гетерометаллических катализаторов. Одним из актуальных способов синтеза гетерометаллических координационных соединений платиновых металлов является использование металлоорганических лигандов, таких как ферроцен- или цимантренкарбоновая кислоты. Данный способ позволяет регулировать

соотношение металлов в получаемом производном и обеспечивает высокие выходы желаемого продукта.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Новизна данного исследования состоит в разработке синтетических подходов для получения новых ферроценкарбоксилатных комплексов палладия и платины с N-донорными лигандами в координационной сфере металла. Соискателем синтезированы и изучены различными физико-химическими методами исследования 13 производных палладия и 5 комплексов платины. Диссертантом разработаны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) с N-донорными лигандами:

- взаимодействие ацетата палладия(II) с нейтральным лигандом пиридинового типа с раскрытием ацетатных мостиков с последующим замещением ацетат-анионов на ферроценкарбоксилат-анионы.
- замещение ацетат-анионов с образованием ферроценкарбоксилата палладия на первой стадии синтеза и дальнейшее введение N-донорных лигандов в координационную сферу металла.

Автором проведено детальное исследование каталитических свойств впервые полученных производных палладия и платины в модельной реакции гомогенного окисления дифенилацетилена и показано, что комплексы палладия с ферроценкарбоновой кислотой направляют данную каталитическую реакцию по пути селективного образования 5,10-дифенилдибензо[a,e]пенталена. Соискателем выявлено влияние карбоксилатного заместителя на направление протекания каталитических процессов. Проведены исследования термических свойств новых производных платины и палладия и определены конечные продукты их термического разложения в инертной атмосфере. Автором на примере комплекса $[PtPy_4](OOCFc)_2 \cdot 2MeCOOH$ показано, что термолиз в вакууме при 120 °C может быть использован для получения молекулярных карбоксилатных комплексов Pt(II) с N-донорными лигандами *транс*-строения. Для полученного таким методом биметаллического комплекса *транс*- $[Pt(Py)_2(FcCOO)_2]$ установлена последовательность структурных

превращений при контролируемом термическом разложении до металлических фаз Pt-Fe в режиме *in situ* в восстановительной атмосфере.

Значимость для науки и практики полученных результатов.

Автором разработаны методы синтеза новых ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия и платины, изучено строение получаемых производных, их термические и каталитические свойства. Детальное изучение строения производных показало, что карбоксилатные комплексы платины с N-донорными лигандами в координационной сфере металла, в отличие от комплексов палладия, в основном имеют ионное строение. Соискателем разработан путь введения гетерометалла в соединения палладия и платины, заключающийся в замещении ацетат-аниона в комплексах на ферроценкарбоксилат. Диссертантом показана возможность получения комплексов с варьируемым соотношением металлов разной химической природы (Fe/Pt), используемых в качестве предшественников гетерометаллических функциональных материалов, что открывает перспективы тонкой настройки свойств получаемых материалов. На примере комплексов палладия показано, что введение железа в состав ацетатного комплекса позволяет селективно получать 5,10-дифенилдибензопентален в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. Диссертантом проведен анализ термического разложения полученных в работе комплексов палладия и платины с выявлением конечных продуктов термолиза, что может быть использовано для определения перспектив применения комплексов в качестве предшественников для получения нанесенных катализаторов.

Материал диссертации изложен в традиционной форме, работа включает: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и приложения. Диссертация написана на 129 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков, 4 схемы, 6 таблиц и 125 наименований в списке процитированной литературы.

Во *введении* диссертант ясно и емко показал актуальность работы, ее научную новизну и степень разработанности данной темы, а также описал теоретическая и практическая значимость работы.

Литературный обзор состоит из четырех частей. Первый и второй разделы посвящены описанию методов синтеза и строению карбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II), соответственно. В третьем разделе диссертант рассматривает термолиз гетерометаллических ацетатных комплексов палладия и платины. Четвертый раздел посвящен каталитическим свойствам гетерометаллических систем на основе палладия и платины.

В *экспериментальной части* описаны методики синтеза комплексов, способы установления их состава и строения, а также способы идентификации продуктов каталитических превращений и их состав и строение.

Глава «*обсуждение результатов*» содержит шесть разделов. В первой части автор описывает методики синтеза, особенности строения и термические свойства ацетатных комплексов палладия(II) с производными пиридина. Во второй части описаны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия с N-донорными, рассмотрены структуры полученных производных и описаны их физико-химические свойства. Третий раздел посвящен ацетатным комплексам платины(II) с пиридином. В четвертом разделе рассмотрены методики синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов платины с пиридином, приведены пути получения комплексов с с варьируемым соотношением металлов разной химической природы (Fe/Pt), заключающиеся в постадийном замещении ацетат-анионов в комплексах платины на ферроценкарбоксилаты. Пятый раздел посвящен *in situ* XAFS исследованию термического поведения комплекса *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂]. В последней части «обсуждения результатов» рассмотрены каталитические свойства ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) на примере модельной реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

В заключительной части сформулированы логичные, непротиворечивые, четко сформулированные выводы диссертационного исследования.

Несмотря на то, что материал диссертационного исследования изложен грамотным научным языком, а также является научно непротиворечивым, к данной работе имеются некоторые **замечания**:

1. В тексте присутствуют некоторые несоответствия и/или опечатки:

- стр. 12. «Один ацетатный лиганд связан с уксусной кислотой»
- Автором в структурных формулах соединений используется нетривиальное обозначение растворителей, входящих в состав производного: OH_2 и NCMe . Данное написание затрудняет восприятие формул комплексов. Например:

$$[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{MeCOOH})_2]_n$$
 (стр. 16),

$$[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{OOCMe})]_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$$
 (стр. 18) и др.
- перепутана нумерация рисунков в первой главе результатов и обсуждения. В тексте написано, что на рисунках 3.1 – 3.5 приведены структуры комплексов **1-5**, однако структура производного **5** приведена на рисунке 3.6, в то время, как на рисунке 3.5 приведены ДТА и ТГ комплекса **3**.
- на рисунке 3.9 обозначена потеря массы 57%, а в тексте его описания написано, что потеря массы составила 69%.
- стр. 58. Пик 7.53 (ddd, $J = 8.5, 8.2, 2.3$ Hz) в спектре ЯМР 5,10-дифенилдибензопенталена описан дважды.
- стр. 95. При описании нагревания комплекса в тексте написано «дальнейшее снижение до 400 °С».
- стр. 93. Есть ссылка на рисунок 4.1, сам рисунок с таким номером отсутствует.
- стр. 107. В списке сокращений и условных обозначений сообщается, что Fc – это ферроценкарбоксилат, хотя на протяжении всей работы в формулах используется обозначение – OOCFc .

2. Расположение рисунков и схем в работе является неудобным, рисунки зачастую находятся достаточно далеко от текста, в котором они описаны. Например: ссылка на рисунок 3.8 и его описание приведены на странице 74, а сам рисунок на стр. 77, в то же время изображение рис. 3.9 приведено раньше, чем указана ссылка на него в тексте.

3. В спектрах ЯМР соединений 2,3-дифенил-1-инденона и 5,10-дифенил-дибензопенталена автор приводит достаточно узкий интервал, в котором расположены пики. Однако, при дальнейшем описании диссертант приводит константы расщепления каждого протона, которые судя по всему, достаточно сложно измерить ввиду близкого расположения пиков. Например, спектр соединения 5,10-дифенил-дибензопенталена описан так: ^1H ЯМР (300 MHz, CD_3Cl): δ 7.33-7.67 (18H, 7.40 (dddd, $J = 8.0, 1.8, 1.6, 0.4$ Hz), 7.41 (tdd, $J = 8.0, 1.8, 0.4$ Hz), 7.53 (ddd, $J = 8.5, 8.2, 2.3$ Hz), 7.53 (ddd, $J = 8.5, 8.2, 2.3$ Hz), 7.57 (tt, $J = 8.1, 1.6$ Hz), 7.58 (ddd, $J = 8.2, 2.3, 0.5$ Hz), 7.60 (ddd, $J = 8.2, 2.3, 0.5$ Hz)). Хотелось бы знать, каким образом были измерены или рассчитаны константы расщепления в протонных спектрах ЯМР?

4. Описание термоллиза всех соединений автор проводит опираясь лишь на данные ДТА, говоря о том, что тепловые эффекты относятся к «последовательному отщеплению» конкретных групп в комплексах (пиридиновых, ацетатных и др.). Например: При термоллизе в инертной атмосфере комплекса **7** $[\{(\text{Ph})(2\text{-ClPy})\text{Pd}\}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]$ наблюдаются 4 тепловых эффекта в области 77-274 °C, что соответствует последовательному отщеплению двух фенильных групп, двух хлорпиридинов, и четырех ацетатов (рис. 3.9). Однако, данные ДТА не соотнесены с результатами ТГ анализа. В большинстве случаев на кривой ТГ нет четких «ступеней» позволяющих оценить потерю массы и соотнести ее с конкретными группами в комплексах. Хотелось бы уточнить, каким образом автором проводился анализ продуктов «отщепления» при термоллизе для столь четкого описания последовательности данных процессов?

5. В главе «результаты и обсуждения» при изображении координированных N-донорных лигандов на схемах автор использует неправильное обозначение координационной связи. Согласно схемам создается впечатление, что связь Pd(Pt)-N является ковалентной.

6. В работе встречается использование терминов применяемых лишь в разговорной речи:

- стр. 57. Растворители *обезвоживали*

- стр. 90. Процесс сопровождался *улетучиванием* сольватированных молекул
- стр. 95. «*среда* железа остается стабильной»

Указанные замечания и комментарии не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

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.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений;

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Таким образом, содержание диссертации полностью соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Полученные в диссертации результаты являются решением актуальных задач в области неорганической, координационной и физической химии. Они могут служить основой для дальнейших исследований в области изучения координационных гетерометаллических соединений металлов платиновой группы, являющихся прекурсорами гетерометаллических функциональных материалов. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также учебных курсах Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

Заключение. На основании рассмотрения диссертации Поповой Анны Сергеевны по теме «Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства», автореферата диссертации и опубликованных автором работ, можно заключить, что диссертационное исследование является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по изучению свойств новых комплексных соединений платины и палладия с карбоксилатными и N-донорными лигандами. В результате исследования получены ранее не описанные 18 комплексов металлов платиновой группы, которые обладают каталитическими свойствами, что продемонстрировано на примере модельной каталитической реакции гомогенного окисления дифенилацетилена, а также в перспективе представленные комплексы палладия и платины могут выступать в качестве предшественников для получения нанесенных катализаторов. 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 ее автор, Попова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв ведущей организации подготовлен руководителем группы рентгенодифракционных исследований, ведущим научным сотрудником

ИМХ РАН, доктором химических наук по специальности 02.00.04 -
Физическая химия Фукиным Георгием Константиновичем.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании Ученого совета ИМХ РАН,
протокол № 6 от 30.05.2024.

Д.х.н., Ведущий научный сотрудник
руководитель группы рентгенодифракционных исследований
ФГБУН Института металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева РАН

30.05.2024

Г.К. Фукин

Согласен на обработку персональных данных.

Контактная информация:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук.

Адрес: 603137, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина,
д.49

Телефон: +7 (831) 462-7709; факс: +7 (831) 462-7497

Адрес электронной почты: office@iomc.ras.ru

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru>

Контакты Фукина Г.К.: E-mail: gera@iomc.ras.ru, тел. +7 (831) 462-7709.

Подпись Г.К. Фукина заверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН,
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова