

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Якушева Ильи Аркадьевича, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, на тему «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями» по специальности 02.00.04 «Физическая химия» и 02.00.01 «Неорганическая химия»

В диссертации Якушева И.А. выполнено исследование реакционной способности координационных соединений палладия в процессах комплексообразования с образованием новых гетерометаллических соединений, синтез и изучение структуры и других физико-химических свойств таких соединений, а также каталитических свойств синтезированных комплексов и полученных из них наноматериалов. Актуальность работы следует из подхода к приготовлению биметаллических гетерогенных катализаторов путем нанесения на носитель структурно охарактеризованных гетероядерных комплексов с заранее известным расстоянием между атомом палладия и атомом дополнительного металла. При этом предполагается, что при последующей обработке материала (термолиз, восстановление) не происходит заметного изменения этого расстояния. Диссертантом синтезированы и структурно охарактеризованы методом РСА новые биядерные комплексы Pd с Ca, Sr, Ba, Zn, Co, Mn и Ni. Изучена реакционная способность ряда биядерных комплексов по отношению к N-основаниям. Установлено, что при их взаимодействии с бидентатными лигандами (1,10-phen и 2,2-bipy) сохраняется биядерная структура. В то же время действие пиридина на биядерные комплексы приводит к образованию пятиядерных соединений, например, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{PdPy}_2$. Изучено также взаимодействие биядерных комплексов с терпиридином и азобензолом. Сделан обоснованный вывод, что направление реакции биметаллических карбоксилатов палладия с N-основаниями зависит от природы дополнительного металла, донорной способности и дентатности

основания. И.А. Якушевым обнаружено, что ацетатные мостики в гетероядерных комплексах легко замещаются на пивалатные. Это приводит к более растворимым соединениям, что может быть важно при приготовлении гетерогенных катализаторов. Для синтеза трех- и пятиядерных комплексов диссертантом успешно применен метод «сборки» из моноядерного комплекса Pd с пиридином и различных биядерных комплексов.

Синтезированы новые карбоксилатные комплексы Pd с Ga и In. Строение и природа связей комплексов Pd с Ga, In, Al изучены методом функционала плотности. Обнаружен необычный факт, что в комплексе $\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5$ реализуется структура с хелатной конформацией аксиальной ацетатной группы. Изучена термовосстановительная деструкция ряда биядерных комплексов и установлено, что в случае Co и Ni образуются гетерометаллические наночастицы.

Ряд гетероядерных комплексов исследован в реакции гомогенного каталитического гидрирования стирола в этилбензол. Наибольшую каталитическую активность проявил Pd-Ga комплекс.

По работе имеется и несколько замечаний.

1. На стр. 11–12 описана реакция биметаллических комплексов палладия с азобензолом и показана структура полученного монометаллического комплекса, который не образуется непосредственно из ацетата палладия. К сожалению, этот интересный факт не объяснен в автореферате и даже не упоминается в разделе «Основные результаты и Выводы» (стр. 23–24).
2. Приведенная на стр. 17 дифрактограмма твердого продукта термолиза гетерометаллического комплекса $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ дана без отнесения и индексации наблюдающихся пиков. В связи с этим не ясно, каким образом были идентифицированы указанные на стр. 18 биметаллические наночастицы довольно необычного состава $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$.
3. Согласно данным спектрофотометрии гетероядерные комплексы в растворе ДМФА диссоциируют в соответствующие моноядерные

соединения и сделано заключение, что каталитическая активность в реакции гидрирования обусловлена образованием пока неизвестного комплекса Pd. Тогда, казалось бы, каталитическая активность не должна зависеть и от природы дополнительного металла.

4. На стр. 18 при обсуждении образования 2,2-дипиридина допущена опечатка: «...при разложении превращениях комплекса...».

Сделанные замечания скорее являются предметом дискуссии и никак не влияют на общее очень благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне.

Судя по автореферату и публикациям, проведенные Якушевым И.А. исследования по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полностью соответствуют требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней согласно постановлению Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации, Якушев Илья Аркадьевич несомненно заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия» и 02.00.01 «Неорганическая химия».

Чепайкин Евгений Григорьевич,
кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитических процессов ИСМАН,
специальность 02.00.04.

142432 Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8.
8(496)5246489 echep@ism.ac.ru

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН

Чепайкин

12 октября 2015 г.



Чепайкина Е.Г.
зав. кафедрой
(должность) *Бредко З.С.*
(Ф.И.О.)
13 октября 2015.
дата