

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Якушева Ильи Аркадьевича** «Синтез и физико-химические свойства карбоксилатных комплексов палладия(II) с N – и O-основаниями», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия

Автор определяет цель своей работы следующим образом: «исследование реакционной способности палладийсодержащих координационных соединений и поиск новых гетерометаллических комплексов палладия, а также синтез и изучение каталитических свойств самих комплексов и получаемых из них наноматериалов». Из формулировки цели явно вытекает актуальность работы поскольку обе разновидности (гомо-, и гетерометаллические) координационных катализаторов на основе платиновых металлов широко применяют в процессах нефтехимии, а палладийсодержащие биметаллические соединения и материалы перспективны для процессов гидрирования, парового риформинга метана, метанирования CO₂ и многих других.

Диссертантом синтезированы и структурно охарактеризованы карбоксилатные комплексы палладия с переходными и непереходными металлами, обнаружена новая нетрадиционная реакция – внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин при термоллизе пятиядерных комплексов Pd₃M₂(C₅H₅N)₂(OOCR)₁₀, получены и структурно охарактеризованы пятиядерные комплексы [PdM(OOCMe₄)₂Pd(OOCMe)₂(Py)₂ и Pd₃M₂(C₅H₅N)₂(OOCR)₁₀, (M = Zn, Co, Ni, Mn), биметаллические наночастицы Pd_{0.9}Zn_{0.1} и фаза стехиометрически избыточного цинка в виде ZnO. Методом растровой электронной микроскопии определена микроструктура полученных твердофазных продуктов восстановительного термоллиза гетерометаллических комплексов, исследованы каталитические свойства широкого ряда биметаллических ацетатных комплексов на основе палладия.

К достижениям Якушева Л.А. можно отнести разработку метода синтеза и получения монокристаллов биметаллических комплексов на основе палладия и широкого круга дополнительных металлов, получение и характеристика различными методами новых наноструктурированных сплавов палладия с 3d-металлами, использование современных методов физико-химического анализа как масс-спектрометрия с ионизацией образца методом распыления в электрическом поле, растворная электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, применение квантовохимических расчетов для исследования особенностей электронного строения и

выявления вероятности образования связи металл-металл в биядерных карбоксилатных структурах.

Автором проведена большая экспериментальная работа, получены многочисленные пяти- и триядерные комплексы, синтезированы новые новые биметаллические ацетатные комплексы, изучены особенности взаимодействия гетерометаллических комплексов палладия с N- и O-основаниями. Кроме того, методами квантовой химии изучены новые карбоксилатные комплексы палладия с Al, Ga, In. Все это говорит об умелых навыках Якушева И.А. как синтетик и о его высоком уровне как теоретик.

По изложенному в автореферате материалу имеются следующие замечания:

- 1- В таблице 2 (стр. 19) автор приводит расчетные значения равновесной геометрии и разность энергий низко- и высокоспинового состояний (ΔE_{l-h}) комплексов $[Pd_2(\mu-OCoMe)_4]^{n+}$ ($n=0, 1$), при этом, в отличии от таблицы 1 (стр. 16), не указаны данные РСА для этих соединений. Это сделало бы более наглядным сравнение расчетных и экспериментальных данных по структуре (думаю эти данные по РСА должны быть среди 29 гетерометаллических карбоксилатных комплекса палладия(II) охарактеризованных в работе).
- 2- На стр. 18 и в выводе 6 (стр. 24) диссертант указывает на получение новых палладийсодержащих биметаллических наночастиц состава $Pd_{0.7}Co_{0.3}$, $Pd_{0.85}Co_{0.15}$, $Pd_{0.9}Zn_{0.1}$, $Pd_{0.9}Ni_{0.1}$ и Pd_3Ni , и на то, что они охарактеризованы данными РФА и РЭМ, но эти данные в автореферате отсутствуют, а приведенная микрофотография твердого продукта восстановительного термолиза на стр.18 в этой области мало информативна. Непонятно почему в такой большой работе автор не исследовал эти частицы на просвечивающем электронном микроскопе, что дало бы хорошую информацию об их структуре и размере.
- 3- Практически во всех реакциях перечисляются металлы без указания степени их окисления, но на стр. 8 автор решил писать для целого ряда металлов обобщенные степени окисления ($n = 2, 3$), что является, с моей точки зрения, не совсем корректно.

Изложенный в автореферате диссертации Якушева И.А. материал производит очень хорошее впечатление, личный вклад автора и достоверность полученных результатов не вызывают сомнения. Список публикаций автора в

российских и зарубежных журналах, а также выступлений на научных конференциях, вносит позитивный аспект в восприятии данной работы.

В целом данные, приведённые в автореферате **Якушева Ильи Аркадьевича** «Синтез и физико-химические свойства карбоксилатных комплексов палладия(II) с N – и O-основаниями» показали, что работа является законченным научным исследованием, она в полной мере отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к авторефератам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертант **Якушев Илья Аркадьевич**, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Зав. лабораторией Института
биохимической технологии и
нанотехнологии Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения
высшего образования
«Российский университет
дружбы народов»,
д.х.н.(02.00.06)

Мишаль Хаддаж

Москва, 117198, ул. Миклуо-Макляя 6
Тел.: 8 – 499 - 936 85 99
E-mail: nanotechnology-rudn@yandex.ru

15.10.2015

Ученый секретарь Ученого совета
Профессор



В.М.Савчин