

Отзыв официального оппонента  
на диссертационную работу Якушева И.А. «Синтез и физико-химические  
свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия с N- и O-  
основаниями», представленную к защите на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальностям  
02.00.04- Физическая химия и 02.00.01-Неорганическая химия

Развитие представлений о механизме каталитических реакций стало существенным фактором разработки новых эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов и совершенствования технологии каталитических процессов. Прогресс в координационной химии переходных металлов расширил круг элементов для конструирования каталитических систем. В последние годы полиядерные координационные соединения используются как прекурсоры каталитически активных композиций на поверхности носителей. Особый интерес представляют гетероатомные комплексы, в которых второй металл может выполнять функции сокатализатора, а также стабилизировать состав и размер активных частиц. Использование в качестве предшественников гетерометаллических комплексов открывает широкие возможности для создания каталитических систем с заданным соотношением металлов и позволяет получать частицы активной композиции оптимального размера. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Якушева, посвященной разработке методов синтеза гетерометаллических комплексов палладия, изучению их строения, реакционной способности, а также свойств катализаторов на их основе, не вызывает сомнения.

Литературный обзор диссертации довольно полно и адекватно отражает реальную ситуацию достижений и проблем в выбранном направлении работы. На основании литературных данных автор пришел к выводу, что биметаллические катализаторы, полученные из гетерометаллических комплексов, как правило, более эффективны в ряде реакций, чем катализаторы, приготовленные последовательной пропиткой носителя соединениями тех же металлов.

Характеризуя **новизну** работы Якушева, необходимо прежде всего отметить, что диссертантом впервые разработан эффективный лабораторный метод синтеза карбоксилатных полиядерных гетерометаллических комплексов палладия с переходными и непереходными металлами. Методами рентгеноструктурного анализа показано, что в гетерометаллических комплексах атом палладия располагается в центре квадрата, образованного атомами кислорода карбоксилатных лигандов, а структура в целом имеет вид «китайского фонарика».

В реакциях с нуклеофилами атом палладия сохраняет лигандное окружение, а нуклеофильный лиганд присоединяется к гетероатому. Обнаружено внутрисферное окисление пиридина в 2,2'-бипиридил при термоллизе гетерометаллических комплексов палладия. Выход бипиридила в зависимости от природы гетерометалла и мостиковых лигандов составляет от 1 до 11,5 %.

Установлен состав продуктов восстановительного термолиза пятиядерных комплексов палладия с переходными металлами. Из палладий-цинкового комплекса получены биметаллические наночастицы сплава Pd 0.9Zn 0.1 и фаза стехиометрически избыточного оксида цинка. Восстановительный термолиз палладий-никелевого и палладий-кобальтового комплекса приводит к наночастицам соответствующих сплавов. Методом растровой электронной микроскопии определена микроструктура твердофазных продуктов восстановительного термолиза.

При термолизе ацетата палладия с пиридином масс-спектрометрическими методами обнаружена аномально высокая стабильность катиона биядерного ацетата палладия, тогда как нейтральный димер малоустойчив. Этот факт согласуется с результатами квантовохимических расчетов, согласно которым ВЗМО в нейтральном димере является сильно разрыхляющая орбиталь металл и удаление электрона с нее приводит к упрочнению димерной структуры.

К **практически перспективным** результатам работы можно отнести обнаружение довольно высокой эффективности (активности и стабильности) некоторых гетероядерных комплексов в качестве катализаторов гидрирования фенилацетилена и стирола. Внутрисферная окислительная димеризация пиридина в 2,2'-бипиридил может быть полезна для тонкого органического синтеза в ряду гетероциклических соединений.

При безусловно положительной общей оценке, по диссертации Якушева можно сделать следующие не очень существенные **замечания**.

1. На стр. 96 сопоставлена каталитическая активность 9 гетерометаллических комплексов в реакции гидрирования стирола. Не ясно, какие из этих комплексов, кроме описанного в диссертации комплекса с индием, были ранее известны в литературе и какие получены диссертантом впервые.
2. На стр. 61-62 описана реакция гетерометаллических комплексов 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 не упоминается в разделе Основные результаты и выводы.

В **заключение** необходимо отметить, что диссертация Якушева И.А., на тему «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O -основаниями», представленная к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия представляет собой значительное по объему исследование, выполненное на высокопрофессиональном уровне. Она является законченной научно-квалификационной работой, в которой в процессе выполненных автором исследований получены новые экспериментальные факты, найдены оригинальные закономерности. Полученные автором результаты, важные для координационной химии, теории и практики катализа и создают новые предпосылки для конструирования высокоэффективных каталитических систем. Выводы диссертации вполне обоснованы и полностью соответствуют

полученным экспериментальным данным. Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор достоин присуждения искомой степени по специальностям 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук  
профессор



Калия О.Л.

Подпись заведующего лабораторией ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» доктора химических наук, профессора Калия Олега Леонидовича заверяю.

Ученый секретарь  
ФГУП «ГНЦ «НИОПИК»  
кандидат химических наук  
Почтовый адрес: 123001, г. Москва,  
ул. Б. Садовая, дом 1 корп. 4.  
Телефон: +7 985 767 91 98;  
e-mail: kaliya@niopik.ru



Шнер С.М.