

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Якушева Ильи Аркадьевича

на тему: «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями»

по специальности 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Интерес к химии полиядерных комплексов связан в первую очередь с особенностями химического и электронного строения, а также свойств этих соединений. Внимание к гетерометаллическим комплексам в плане фундаментальных исследований привлекает возможность варьирования в широком диапазоне электронодонорных свойств, стерических факторов как лигандов, так и гетероатомов, которые со своим окружением можно рассматривать как лиганд. Это позволяет на представительных рядах исследовать взаимосвязь состава, строения, структуры и свойств. Широкий фронт исследований в области химии полиядерных комплексов обусловлен также практическими перспективами использования этих соединений в катализе. Важнейшей задачей координационной химии и науки о катализе является создание полифункциональных высокоселективных и активных катализаторов со стабильными эксплуатационными параметрами. Один из подходов к решению этой задачи заключается в использовании нескольких металлов в каталитической композиции. Дополнительный металл может играть роль сокатализатора, связующего элемента активного металла с носителем, регулятора размера активных частиц. Получение биметаллических катализаторов отдельным нанесением на носитель индивидуальных соединений металлов не всегда эффективно, поскольку не позволяет создать необходимую конфигурацию активных центров. В случае полиядерных гетерометаллических комплексов, состав которых определяется стехиометрией, можно ожидать, что состав активных частиц, получаемых после нанесения будет близок к заданному. Таким образом появляется способ регулирования состава и размера каталитически активных частиц на поверхности носителя. Кроме того некоторые свойства гетерометаллических координационных (растворимость в органических средах, летучесть и др.) делают их перспективными исходными продуктами для получения мелкодисперсных материалов и пленок. Поэтому разработка способов синтеза и

детальное изучение превращений гетерометаллических комплексов несомненно, актуально и представляет интерес для получения новых функциональных материалов.

Научная новизна.

Диссертантом предложен и реализован в лабораторном масштабе новый метод синтеза карбоксилатных полиядерных гетерометаллических комплексов палладия с переходными и непереходными металлами. Состав полученных координационных соединений подтвержден элементным анализом. Рентгеноструктурными методами установлено, что в гетерометаллических комплексах сохраняется плоскоквадратное окружения атома палладия, а мостиковые карбоксилатные группы с гетерометаллом образуют атомами кислорода карбоксилатных лигандов структуру китайского фонарика. Как и следовало ожидать, плоскоквадратное окружение палладия сохраняется и при присоединении нуклеофильных лигандов, которые координируются гетероатомами.

В работе И.А.Якушева показано, что при термолизе в атмосфере водорода образуются наноразмерные частицы соответствующих интерметаллидов. Причем морфология интерметаллидов зависит от природы гетероатома. Если интерметаллиды цинка представляют собой агломерат частиц близких к сферической форме, то интерметаллиды никеля имеют вид продолговатых частиц неправильной формы.

В отличие от восстановительного термолиза палладий-цинковых, палладий-никелевых и палладий-кобальтовых комплексов в атмосфере водорода, приводящих к образованию интерметаллидов, в атмосфере инертного газа образуется металлический палладий и оксид соответствующего гетерометалла. Необычным в этих реакциях является тот факт, что при термолизе происходит окислительное сочетание приридиновых лигандов в бипиридил. Причем выход бипиридила зависит от природы гетерометаллов и мостиковых лигандов.

Предпринятое автором масс-спектральное исследование показало, что пирилин-ацетатные комплексы палладия имеют высокую летучесть и при ионизации в газовой фазе обнаружен катион биядерного ацетата палладия, в то

время как димер ацетата палладия весьма неустойчив. Объяснение этому факту было найдено в результатах квантово-химических расчетов, согласно которым ВЗМО в нейтральном димере является разрыхляющей орбиталью, энергия которой весьма высока, а удаление с нее электрона ведет к увеличению стабильности димера.

Практическая значимость

Изучение каталитической активности полученных соединений показало, что среди них есть активные катализаторы селективного гидрирования фенилацетилена и стирола, превосходящие по каталитическим свойствам промышленные. Обнаруженная автором внутрисферная окислительная димеризация пиридина в 2,2'-бипиридин также может иметь практические перспективы.

Замечания:

1. Не приведена схема возникновения катиона биядерного ацетата палладия, который образуется из моноядерного комплекса.
2. Не выявлено, какие факторы влияют на состав и морфологию интермедиатов.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не в коей мере не ставят под сомнение достоверность экспериментальных данных, научную значимость, корректность выводов.

Диссертация И.А.Якушева представляет собой законченное исследование, выполненное на высокопрофессиональном уровне.

Таким образом, можно заключить:

Представленная диссертационная работа обладает научной новизной, актуальностью и практической значимостью. Результаты работы могут быть использованы при создании высокоэффективных каталитических систем и новых материалов. Выводы диссертации вполне обоснованы и полностью соответствуют полученным экспериментальным данным. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

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, является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены новые экспериментальные данные, найдены закономерности, важные для теории и практики катализа и координационной химии.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости, полученным результатам 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 (доктора) наук, а её автор достоин присуждения искомой степени по специальностям 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия.

Зав. лабораторией Каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук д.х.н., профессор  М.В. Цодиков

Подпись заведующего лабораторией Каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук д.х.н., профессора Цодикова Марка Вениаминовича заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

к.х.н.

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, ГСП-1
Телефон: (495)958-53-13; моб.: 8 915385 81 14; E-mail: tsodikov@ips.ac.ru



 И.С. Калашникова

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента

Цодиков Марк Вениаминович

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена

диссертация, специальность

Доктор химических наук, Химия, 02.00.04 «Физическая Химия»

3. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет

1. Andrey V. Chistyakov, Mikhail A. Gubanov, Mark V. Tsodikov, The Direct Conversion of Rapeseed Oil Towards Hydrocarbons over Industrial Catalysts, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 32, 2013, p.1093-1098
2. Цодиков М.В., Чудакова М.В., Чистяков А.В., Максимов Ю.В., Каталитическое превращение целлюлозы в углеводородные топливные компоненты, нефтехимия, 2013, том 53, № 6, с. 1-8.
3. А.В. Чистяков, М.А. Губанов, В.Ю. Мурзин, П.А. Жарова, М.В. Цодиков, В.В. Кривенцов, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев, Превращение этанола в углеводородные компоненты топлив в присутствии Pd-Zn содержащих катализаторов ISSN 0002_3353 Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 1, с. 88-93.
4. Andrey V. Chistyakov, Mikhail A. Gubanov, Polina A. Zharova, Mark V. Tsodikov, Sébastien Paul, Franck Dumeignil, Combined Conversion of Ethanol and Vegetable Oils to Hydrocarbons CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 37, 2014, p. 547-552, DOI: 10.3303/CET1437092
5. Mark V. Tsodikov, Vadim Yu. Murzin, Andrey V. Chistyakov, Fatima A. Yandieva, Mikhail A. Gubanov, Polina A. Zharova, Sergey S. Shapovalov, Olga G. Tikhonova, Alexandr A. Pasynskii, Sébastien Paul, Franck Dumeignil, The Direct Ethanol Conversion into Hydrocarbons over Pt Containing Catalysts, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 37, 2014, p.583-588, DOI: 10.3303/CET1437098
6. Michele Corbetta, Flavio Manenti, Carlo Pirola, Mark V. Tsodikov, Andrey V. Chistyakov «Aromatization of propane: Techno-economic analysis by multiscale “kinetics-to-process” simulation», Computers and Chemical Engineering, 2014, 71457-460
7. О.Г. Эллерт, М.В. Цодиков, С.А. Николаев, В.М. Новоторцев Биметаллические наноразмерные сплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // Успехи Химии, 2014, Т. 83, № 8, С.718-732
8. А.В. Чистяков, П.А. Жарова, М.В. Цодиков, С.С. Шаповалов, А.А. Пасынский, В.Ю. Мурзин, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев, Высокоселективная переработка растительного масла в углеводороды ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2015, том 460, № 1, с. 10–13.
9. П. А. Жарова, А. В. Чистяков, Д. Е. Завелев, В. В. Кривенцов, Е. П. Якимчук, О. С. Крыжовец, О. В. Петракова, Д. В. Дробот, М. В. Цодиков, Конверсия этанола и глицерина в олефины в присутствии Re- и W-содержащих катализаторов, Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 2, 337-345.
10. А. В. Чистяков, П. А. Жарова, М. В. Цодиков, С. А. Николаев, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев, АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОПРОПАНОЛА ЭТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ Au-Ni/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА, ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2015, том 462, № 3, с. 31–33.
11. Chistyakov A., Tsodikov M., Zharova P., Gekhman A.E., Shapovalov S.S., Pasinskiy A.E., Corbetta M., Manenti F., Pt-containing catalysts for primary biomass products conversion into hydrocarbons, chemical engineering transactions, Vol. 43, 2015.
12. Zharova P., Chistyakov A., Tsodikov M., Gekhman A.E., Corbetta M., Manenti F., Cross-coupling of biooxygenates over heterogeneous catalysts, chemical engineering transactions, Vol. 43, 2015.
13. М.В. Цодиков, А.В. Чистяков, М.А. Губанов, П.А. Жарова, С.С. Шаповалов, А.А. Пасынский, В.В. Кривенцов, И. И. Моисеев, Селективная деоксигенация растительных масел в присутствии катализатора Pt—Sn/Al₂O₃, Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 9