

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

№ 12104-340/21719



академик РАН Егоров М.П.

« 8 » октября 2015 г.

ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертацию Якушева Ильи Аркадьевича
«Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических
карбоксилатных комплексов палладия (II) 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.**

Создание нового поколения высокоэффективных каталитических систем является одним из основных направлений развития современной химии, поскольку представляет значительный интерес, как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Разработанные к настоящему времени подходы и методы позволяют реализовывать процессы с высоким удельным съемом продуктов и с высокой селективностью, а также использовать различные сырьевые источники. Особый интерес представляет направленное конструирование каталитических систем с заданными соотношениями металлов в активном центре. В таких системах активные компоненты сохраняют заданную структуру в процессе катализа. Это достигается подбором носителей, совершенствованием методов нанесения и другими приемами, среди которых выбор прекурсора играет ключевую роль. Традиционный подход, состоящий в формировании полиметаллической композиции раздельным нанесением соединений металлов на носитель, не всегда может обеспечить желаемое соотношение металлов в активных центрах катализатора и необходимую степень их однородности. Перспективный подход основан на использовании в качестве предшественников катализатора

индивидуальных гомо- или гетерометаллических комплексов различной ядерности. Такой метод позволяет управлять как соотношением между металлами, так и размером активного центра на поверхности носителя.

В этой связи исследование, предпринятое диссертантом, и посвященное синтезу палладийсодержащих координационных соединений, изучению их реакционной способности и каталитических свойств, представляется весьма **актуальным**. В работе предложены способы получения новых гетерометаллических комплексов палладия, а также гетерогенных наноразмерных катализаторов на их основе, методами ЯМР и ЭПР-спектроскопии проведено исследование строения и реакционной способности интермедиатов энантиоселективного эпоксирирования олефинов каталитическими системами Якобсена и Мукайямы (соединения марганца), а также пероксокомплексов ванадия (V), ответственных за энантиоселективное окисление сульфидов.

В литературном обзоре собраны и критически проанализированы данные о структуре гетерометаллических карбоксилатных комплексов, составе и строении продуктов их термолитического разложения, каталитической активности продуктов термолитического разложения в реакциях парового риформинга метанола, восстановления этанола до углеводов, синтеза метанола из СО и водорода, а также селективного гидрирования ацетиленовых углеводов. Литературный обзор охватывает источники по 2014 год включительно. Анализ литературных данных показывает, что использование биметаллических комплексов палладия позволяет получать наноразмерные материалы, обладающие высокой каталитической активностью в целом ряде промышленно важных реакций.

Из результатов, имеющих большую **значимость** с точки зрения развития **теоретических представлений** в области координационной химии и катализа, следует выделить следующие:

- Синтезированы карбоксилатные полиядерные гетерометаллические комплексы палладия с переходными и непереходными металлами. Полученные комплексы структурно охарактеризованы
- Обнаружено внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин при термолитическом разложении пятиядерных гетерометаллических комплексов палладия. Найдена

зависимость выхода бипиридина от природы дополнительного металла и от природы мостиковых лигандов.

- Показано, что при взаимодействии биядерных гетерометаллических комплексов палладия с бидентатными N-донорами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином исходная биядерная структура сохраняется независимо от числа ацетатных мостиков. Азотсодержащий лиганд присоединяется к атому дополнительного металла.
- Установлен состав продуктов восстановительного термолиза пятиядерных комплексов палладия с переходными металлами. Из палладий-цинкового комплекса получены биметаллические наночастицы сплава $Pd_{0.9}Zn_{0.1}$ и фаза стехиометрически избыточного оксида цинка. Восстановительный термолиз палладий-никелевого и палладий-кобальтового комплекса приводит к образованию наночастиц соответствующих сплавов. Методом растровой электронной микроскопии определена микроструктура полученных твердофазных продуктов восстановительного термолиза.
- Масс-спектрально показана стабильность иона $Pd_2(OOCMe)_4^+$ при термическом разложении моноядерного ацетатного комплекса палладия (II).

К наиболее важным результатам с точки зрения перспектив их **практического использования** можно отнести следующие:

- Разработаны перспективные катализаторы гидрирования фенилацетилена и стирола на основе биметаллических комплексов палладия.
- Обнаруженное внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин открывает новые синтетические перспективы в химии гетероциклических ароматических соединений.

В целом, работа выполнена на высоком научно-методическом уровне и имеет законченный характер. В данном исследовании получены новые оригинальные результаты, представляющие интерес для специалистов, занимающихся вопросами катализа и координационной химии. Результаты работы открывают перспективы создания высокоэффективных каталитических систем.

Рассматриваемая диссертационная работа не свободна, однако, от некоторых недостатков, которые перечислены ниже:

1. Автором были получены весьма интересные результаты при изучении реакции конкурентного гидрирования стирола и фенилацетилена, однако в диссертации они описаны недостаточно подробно.

2. На диаграмме, иллюстрирующей каталитическую активность разных гетерометаллических комплексов (стр. 96), по оси ординат отложено число оборотов катализатора как количество молей продукта, деленное на количество молей катализатора. Однако на графике не указано, за какой период времени проведен расчет – за 1 минуту, за 1 час или за все время опыта.

3. Приведенная на стр. 82 дифрактограмма твердого продукта термолиза гетерометаллического комплекса $\text{Pd}(\text{m-OOCMe})_4 \text{Co}]_2(\text{OOCMe})_2 \text{Pd}(\text{Py})_2$ 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 $\text{Pd}_{0.85} \text{Co}_{0.15}$.

Указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают основных выводов диссертации, и не снижают общую положительную оценку работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, занимающихся разработкой и практическим применением гетерогенных катализаторов: Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Российском государственном университете нефти и газа, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, в Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова и др.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ (*Mendeleev Commun.*, *Inorg. Chem. Commun.*, *Коллоидный журнал*, *Вестник МИТХТ*), и 7 тезисах докладов на международных и российских конференциях, которые, наряду с авторефератом, полностью отражают содержание диссертации.

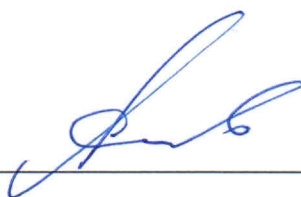
Диссертация Якушева И.А., на тему «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия (II) с N- и O-основаниями», представленная к защите на соискание учёной степени кандидата

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, установлены закономерности, важные для теории и практики катализа и координационной химии. Выводы диссертации обоснованы и полностью соответствуют полученным экспериментальным данным.

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 и 02.00.01 – Неорганическая химия.

Материал диссертации и отзыв на нее были обсуждены на заседании совместного научного коллоквиума лабораторий № 35 и № 14, протокол № 39 от 15 сентября 2015 г.

Заведующий лабораторией № 35,
д.х.н., профессор



А.Ю. Стахеев

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47

Тел.: +7 (499) 137-1454

E-mail: st@ioc.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись д.х.н. А.Ю. Стахеева удостоверяю,
Ученый секретарь, к.х.н.



И.К. Коршевец