

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

созданного при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (приказ № 105/нк от 11.04.2012) по диссертации Якушева Ильи Аркадьевича на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация: «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями» в виде рукописи по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.01 – «Неорганическая химия» принята к защите 01 июля 2015 г, протокол № 1.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории металлокомплексного катализа.

Аспирант Якушев Илья Аркадьевич, гражданин РФ, в 2011 году окончил Факультет естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева по специальности «Химик. Химия», в период подготовки диссертации с 2011 по 2015 гг. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, завершил обучение по 2 специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Научные руководители:

- Гехман Александр Ефимович, член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;
- Козицына Наталья Юрьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- Каляя Олег Леонидович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-органической химии функциональных красителей Федерального государственного унитарного предприятия «ГНЦ НИОПИК»;
- Цодиков Марк Вениаминович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии.

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва в своем положительном заключении, составленном и подписанном заведующим лабораторией № 35, доктором химических наук А.Ю. Стахеевым, и утвержденным директором ИОХ РАН, академиком Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Егоровым М.П., указала, что работа Якушева И.А., несмотря на указанные замечания, касающиеся оформления графика и дифрактограммы, а так же недостаточно подробно описанных результатов реакции конкурентного гидрирования – по актуальности поставленных задач, объему и законченности проведенных исследований, а также по степени научной и практической значимости полученных результатов отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Якушев И.А., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.01 – «Неорганическая химия».

На диссертацию и автореферат поступило 5 положительных отзывов от следующих организаций:

- **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной кинетики и проблем материаловедения Российской академии наук** (вед. научн. сотрудник лаборатории каталитических процессов ИСМАН, к.х.н. Чепайкин Е.Г.) – замечания: первое – не рассматривается подробно факт легкого образования комплекса палладия с азобензолом из гетерометаллических комплексов, не образующийся в прямой реакции; второе – не пояснена процедура идентификации состава биметаллических наночастиц, получающихся при восстановлении пятиядерных комплексов; третье – не объяснена причина различной активности гетерометаллических комплексов в реакциях гомогенного гидрирования.
- **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)»** (декан факультета молекулярной и химической физики, д.х.н., проф. Некипелов В.М.) – замечаний нет.
- **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук** (научный сотрудник Лаборатории исследования механизмов каталитических реакций, к.х.н. Лякин О.Ю.) – без замечаний.
- **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»** (Зав. лабораторией Института биохимической технологии и нанотехнологии д.х.н. Мишаль Хаддаж) – замечания: первое – не приведены рентгеноструктурные данные для биядерного ацетата палладия $[Pd_2(\mu-O_2CMe)_4]$; второе – в автореферате не приведены данные, с помощью которых производилась характеристика состава палладийсодержащих биметаллических наночастиц $Pd_{0.7}Co_{0.3}$, $Pd_{0.85}Co_{0.15}$, $Pd_{0.9}Zn_{0.1}$, $Pd_{0.9}Ni_{0.1}$, Pd_3Ni ; третье – автор не везде показывает степень окисления дополнительного металла в изучаемых комплексах.
- **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет**

тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» (Зав. кафедрой общей химической технологии, д.х.н., проф. Брук Л.Г.) – замечаний нет.

В дискуссии приняли участие:

Пасынский Александр Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии обменных кластеров ИОНХ РАН.

Варгафтик Михаил Натанович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН.

Аспирант имеет 13 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликовано 12 научных работ общим объёмом 41 печатных страниц, в том числе 2 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, а также 3 работы в зарубежных научных изданиях, аспирантом депонировано 0 рукописей работ в организациях государственной системы научно-технической информации, аннотированных в научных журналах; 7 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций; имеются 0 публикаций в электронных научных изданиях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Dobrokhotova Z.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–alkaline-earth tetraacetate-bridged lantern complexes Pd^{II}((-OOCMe)₄M^{II}(HOOCMe)₄ (M = Ca, Sr, Ba): synthesis, crystal structure and thermal redox transformations // Mendeleev Comm., 2007, № 5, P. 261–263. (IF = 1.197)
2. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам // Вестник МИТХТ, 2007, Т. 2, № 3, С. 10–21. (IF = 0.138)
3. Абхалимов Е.В., Соловов Р.Д., Ершов Б.Г., Козицына Н.Ю., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н. Наночастицы PdAg₂ в водном растворе: получение, характеристика и каталитические свойства // Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, С. 435-440. (IF = 0.625)

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных аспирантом исследований:

разработан новый метод синтеза гетерометаллических карбоксилат-мостиковых комплексов палладия с переходными, пост-переходными и непереходными металлами; **предложен** новый подход к получению палладийсодержащих наночастиц и нанокмозитов; **доказана** способность бидентатных азотсодержащих лигандов координироваться с атомом дополнительного металла гетерометаллических комплексов палладия без разрушения биметаллической структуры; **введено** и обосновано расчетными методами квантовой химии существование новой формы ацетата палладия(II) со связью металл–металл порядка 0.5 в дублетном и в квартетном состояниях.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность применения гетерометаллических карбоксилат-мостиковых комплексов палладия не только в гетерогенном, но и в гомогенном катализе; *применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)* использован комплекс современных экспериментальных и расчетных методов исследования строения, реакционной способности и каталитической активности координационных соединений палладия; *использованы* основные критерии выбора наиболее надежных литературных данных по структуре координационных соединений, методикам рентгеноструктурных, масс-спектрометрических, электронно-микроскопических, термодинамических экспериментов и квантово-химических расчетов; по результатам критического анализа литературных данных *раскрыты* факторы, влияющие на достоверность полученных структурных данных; *изучено* влияние параметров эксперимента (температура, концентрация и соотношение реагентов, состав газовой среды и т.п.) на состав и структуру продуктов изучаемых реакций; *проведена модернизация* и апробация квантово-химических и масс-спектрометрических методов на примере новых координационных соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан новый подход и методики получения гетерометаллических комплексов и наночастиц палладия с переходными, пост-переходными и непереходными металлами, перспективных для применения в катализе, а также: 1) в справочных и учебных пособиях по неорганической и физической химии; 2) при планировании и моделировании различных химических процессов в рассматриваемых системах, в том числе в гомогенно-каталитических реакциях; *определены* дальнейшие пути исследования структурных и каталитических свойств палладия и его координационных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: *для экспериментальных работ* результаты получены сочетанием данных, полученных на различном современном аналитическом оборудовании, по утвержденным методикам и прокалиброванном по стандартным веществам с учетом всех приемов современной методологии исследования в области физической химии, показана воспроизводимость результатов. Предлагаемые методики и экспериментальные подходы не уступают мировому уровню; *теория* базируется на применении имеющихся представлений в области неорганической, координационной и физической химии, и построена на применении существующих гипотез о взаимосвязи и влиянии структуры соединений на реальные физико-химические свойства; *идея базируется* на критическом анализе и результатах обработки литературных данных, а также накопленном опыте научного

коллектива; *использованы* полученные диссертантом экспериментальные данные для сопоставления с информацией, имеющейся в научной литературе и справочных изданиях; *установлено* хорошее согласование экспериментальных результатов определения структурных параметров биметаллических комплексов с данными квантовохимических расчетов; в работе *использованы* современные методики сбора, обработки и анализа информации, включая алгоритмы поиска статей в электронных библиотеках и web-ресурсах журналов, пакеты компьютерных программ для автоматизированной обработки результатов экспериментов.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, планировании и постановке экспериментов по подготовке исходных материалов и синтезу гетерометаллических комплексов, изучении свойств новых соединений различными физико-химическими методами и обработке полученных данных, обсуждении, анализе и интерпретации достигнутых результатов; составлении критического анализа и обработки литературных данных, а также написании статей, тезисов докладов и текста диссертации.

Диссертация Якушева И.А. охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается грамотной постановкой задач исследования, логичным и последовательным изложением материала, целостностью и законченностью, а также концептуальностью цели работы и сформулированных выводов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»; диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений», п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Диссертационный совет пришел к **выводу**, что Якушевым И.А. решена актуальная задача, состоящая в разработке нового синтеза и изучении физико-химических свойств гетерометаллических комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями. Обнаружена новая реакция – внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин при термоллизе пятиядерных комплексов $Pd_3M_2(C_5H_5N)_2(OOCR)_{10}$, которая открывает новые синтетические перспективы в химии гетероароматических соединений. Впервые получены и структурно охарактеризованы пятиядерные пиридин-ацетатные комплексы палладия(II) с цинком(II), никелем(II), кобальтом(II) и марганцем(II). Обнаружено образование иона $Pd_2(OOCMe)_4^+$ в газовой фазе при

термическом разложении мооядерного комплекса $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$. Восстановительным термолизом пятиядерных комплексов получены биметаллические наночастицы состава $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$, Pd_3Ni и $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$, $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$. Исследованы каталитические свойства широкого ряда биметаллических ацетатных комплексов на основе палладия в гомогенном гидрировании фенилацетилена и стирола и выявлены наиболее каталитически активные и перспективные координационные соединения, такие как $\text{PdGa}(\text{OOCMe})_5$ и $\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5$.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п. 9 (Постановление Правительства Российской Федерации «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года № 842), диссертационный совет принял решение присудить Якушеву Илье Аркадьевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, включая 3 – доктора наук по специальности – 02.00.01 «неорганическая химия», участвовавших в заседании (приглашенные на разовую защиту), и 10 докторов наук по специальности – 02.00.04 «физическая химия»; из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет. (протокол счетной комиссии прилагается)

Председатель

Диссертационного совета Д 002.021.02

академик



Новоторцев Владимир Михайлович

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.021.02

кандидат химических наук, доцент

Очертянова Любовь Ивановна

«27» октября 2015 г.