

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ИОНХ РАН



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями» выполнена в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН.

В период подготовки диссертации аспирант Якушев Илья Аркадьевич обучался в очной аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

В 2011 г. окончил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по специальности «Химия»

Якушев И.А. 01.11.2011 г. поступил в очную аспирантуру ИОНХ РАН со сроком обучения 4 года по 31.10.2015. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 12/15 выдано 23.06.2015 Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель:

- Гехман Александр Ефимович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, 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, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, лаборатория металлокомплексного катализа.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Выписка из протокола № 3
расширенного коллоквиума лаборатории металлокомплексного катализа, лаборатории магнитных материалов, лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН от 26 июня 2015 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: г.н.с., д.х.н. Варгафтик М.Н. (председатель коллоквиума); зав. лаб. д.х.н., член-корр. РАН Гехман А.Е. (научный руководитель работы); с.н.с., к.х.н. Козицына Н.Ю. (научный руководитель работы); с.н.с., к.х.н. Черкашина Н.В. (секретарь коллоквиума); г.н.с., д.х.н. Доброхотова Ж.В.; с.н.с., к.х.н. Моисеева Н.И.; с.н.с., к.х.н. Столяров И.П.; н.с. к.х.н. Марков А.А.; г.н.с., д.х.н. Сидоров А.А.; в.н.с., д.х.н. Кискин М.А.; г.н.с., д.х.н. Нефедов С.Е.; зав.лаб., д.х.н. Пасынский А.А.; с.н.с., к.х.н. Фомина И.Г.; м.н.с., к.х.н. Уварова М.А. Всего 14 человек, из них 7 докторов наук.

СЛУШАЛИ: доклад аспиранта лаборатории металлокомплексного катализа Якушева И.А. на тему «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями»

В обсуждении доклада приняли участие г.н.с., д.х.н. Сидоров А.А., к.х.н. Фомина И.Г., г.н.с., зав.лаб., д.х.н. Пасынский А.А., д.х.н. Доброхотова Ж.В., с.н.с., к.х.н. И.П. Столяров, в.н.с., д.х.н. Кискин М.А.

По докладу заданы следующие вопросы:

1. г.н.с., д.х.н. Сидоров А.А.:

- В чем разница в реакционной способности гетерометаллических комплексов по отношению к моно, ди- и тридентатными основаниям?

2. к.х.н. Фомина И.Г.:

- Насколько прочной является структура гетероядерных комплексов и сохраняется ли она в растворах либо после перекристаллизации?

3. зав.лаб., д.х.н. Пасынский А.А.:

- В чем идея наращивания металлического скелета гетероядерных комплексов и как ее удалось реализовать в Вашей работе?

- До каких пределов реально осуществить наращивание гетероядерного скелета на основе палладия Вашим методом?

- Почему комплексы палладия с трехвалентными гетерометаллами активнее в катализе, чем комплексы с двухвалентными металлами?

- Есть ли химическая связь в Ваших комплексах между палладием и

дополнительными металлами и как это можно проверить?

4. в.н.с., д.х.н. Кискин М.А.:

- Сколько всего Вами синтезировано гомо- и гетероядерных комплексов и сколько из них структурно охарактеризовано методом РСА?

5. г.н.с., д.х.н. Доброхотова Ж.В.:

- До каких температур Ваши комплексы сохраняют исходную структуру при нагревании и изучали ли Вы не только твердые, но и газообразные продукты термораспада?

6. с.н.с., к.х.н. И.П. Столяров:

- Можно ли на основании полученных результатов предсказывать поведение гетерометаллических комплексов после их нанесения на оксидную подложку для получения гетерогенных катализаторов?

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

Основные положения диссертации

Актуальность работы: Одной из важнейших задач современной химии является поиск высокоэффективных катализаторов для различных отраслей промышленности – от крекинга и риформинга в нефтехимии и процессов получения возобновляемого органического сырья до высокоселективных гомогенных и гетерогенных катализаторов тонкого органического синтеза. При этом в качестве катализаторов могут выступать как гомо-, так и гетерометаллические координационные соединения, синтезу и изучению каталитических возможностей которых посвящена данная работа.

Биметаллические катализаторы на основе платиновых металлов, благодаря более высокой активности и селективности по сравнению с монометаллическими аналогами, уже сейчас применяют в процессах нефтехимии, а известные палладийсодержащие биметаллические соединения и материалы перспективны для процессов гидрирования, парового риформинга метана, метанирования CO_2 и многих других.

Традиционный подход к приготовлению смешанно-металлических катализаторов включает раздельное нанесение металлосодержащих прекурсоров (как правило, простых солей) с последующим их восстановлением.

Альтернативный подход основан на использовании в качестве предшественников катализатора заранее полученных биметаллических комплексов. Примером может служить недавно полученный нанесенный катализатор на основе гетерометаллического комплекса $\text{PdZn}(\mu-$

$\text{OOCMe}_4(\text{OH}_2)$, который проявил высокую активность и селективность в восстановительной дегидратации этанола и парциальном гидрировании ацетиленов до алкенов.

Цель работы – 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.

Научная новизна и практическая значимость работы: Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы карбоксилатные комплексы палладия с переходными и непереходными металлами, в частности, с 3d-металлами, кальцием, стронцием, барием и индием.

Обнаружена новая необычная реакция – внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин при термоллизе пятиядерных комплексов $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCR})_{10}$. Выход бипиридина зависит как от природы дополнительного металла, так и от природы мостиковых лигандов. Реакция открывает новые синтетические перспективы в химии гетероциклических ароматических соединений.

Впервые получены и структурно охарактеризованы пятиядерные комплексы $[\text{PdM}(\text{OOCMe}_4)]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2(\text{Py})_2$, образующиеся в результате реакции комплексов $\text{PdM}(\text{OOCMe})_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) с пиридином.

Обнаружено, что при взаимодействии с бидентатными N-донорами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином (L) исходная биядерная структура сохраняется даже при наличии только двух ацетатных мостиков, а азотсодержащий лиганд атакует не атом палладия, а атом дополнительного металла; при этом образуются комплексы типа $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{L})$.

Показано, что при взаимодействии гетерометаллических комплексов типа «китайского фонарика» и пятиядерных комплексов с пивалевой и бензойной кислотой происходит полный обмен всех ацетатных мостиковых и терминальных лигандов на пивалатные и бензоатные.

Изучены состав и свойства продуктов восстановительного термоллиза пятиядерных комплексов $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCR})_{10}$, ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Из комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ получены биметаллические наночастицы $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ и фаза стехиометрически избыточного цинка в виде ZnO . Восстановительный термоллиз комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ni}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ приводит к образованию смеси наночастиц Pd_3Ni и $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$. Из комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ получены наноразмерные частицы состава $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) определена микроструктура всех

полученных твердофазных продуктов восстановительного термолиза гетерометаллических комплексов.

Обнаружено образование иона $\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_4^+$ в газовой фазе при термическом разложении моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$.

Исследованы каталитические свойства широкого ряда биметаллических ацетатных комплексов на основе палладия в гомогенном гидрировании фенилацетилена и стирола и выявлены наиболее активные и перспективные соединения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка метода синтеза и получения монокристаллов биметаллических комплексов на основе палладия и широкого круга дополнительных металлов.
- Закономерности взаимодействия карбоксилатных комплексов палладия с моно-, би-, тридентатными азотсодержащими ароматическими лигандами.
- Получение и характеристика различными методами новых наноструктурированных сплавов палладия с 3d-металлами.
- Использование масс-спектрометрических методов для изучения процессов термических превращений гомо- и гетерометаллических комплексов палладия, и их состояния в растворах.
- Применение квантовохимических расчетов для исследования особенностей электронного строения и выявления вероятности образования связи металл-металл в биядерных карбоксилатных структурах.
- Каталитическая активность карбоксилатных комплексов в селективном гомогенном гидрировании ненасыщенных субстратов.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач работы, проводил исследование литературных данных; планировал и проводил эксперименты по подготовке исходных материалов, синтезу гетерометаллических комплексов и исследованию особенностей их химического поведения в различных условиях; участвовал в физико-химических исследованиях и квантово-химических расчетах полученных соединений, в обсуждении полученных результатов и подготовке их для публикации, а также для представления на научных семинарах и конференциях.

Основные результаты исследований Якушева И.А. опубликованы в 5 статьях по теме диссертации в рецензируемых научных журналах из списка ВАК, и 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Статьи

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 $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCMe})_4$ (M = Ca, Sr, Ba): synthesis, crystal structure and thermal redox transformations // *Mendeleev Comm.*, 2007, № 5, P. 261–263. (IF = 1.197)
2. Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Two-way synthesis of a double-lantern heterobimetallic complex $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ // *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, V. 10, P. 948–951. (IF = 1.742)
3. 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)
4. Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Moiseev I.I. Competition between 3d metals(II) and palladium(II) in the reaction of heterobimetallic complexes $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$ (M = Ni, Co, Mn) with azobenzene // *Inorganic Chemistry Comm.*, 2009, V. 12, 454–456. (IF = 1.742)
5. Абхалимов Е.В., Соловов Р.Д., Ершов Б.Г., Козицына Н.Ю., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н. Наночастицы PdAg_2 в водном растворе: получение, характеристика и каталитические свойства // *Коллоидный журнал*, 2012, Т. 74, С. 435-440. (IF = 0.625)

Тезисы докладов

1. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterometallic palladium carboxylate complexes with 3d and 4f elements // *V Всероссийская конференция по химии кластеров и полиядерных соединений «Кластеры –2006»*, Астрахань, 2006, с. 48-49.
2. **Якушев И.А.**, Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия(II) с N-донорными лигандами // *XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, г. Одесса, 4-7 сентября 2007г., р. 767.
3. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Гетерометаллические карбоксилаты палладия – от молекулярных комплексов к каталитически активным материалам // *IV Семинар «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации»* 13–16 апреля, 2010 г. пос. Листвянка, Иркутской обл., С. 13-14.

4. Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия (II), содержащих 3d-переходные металлы, с N, O-основаниями // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», г. Новосибирск, 17-22 июня 2012, с. 137.

5. I.A. Yakushev, N.Yu. Kozitsyna, O.N. Kondratyeva, S.E. Nefedov, V.K. Ivanov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. Mixed-Metal Palladium(II) Complexes: a Way from Heterometallic Carboxylates to Bimetallic Nanoparticles // 3 International Conference Nanomaterials: Application & Properties '2013. Sept. 16-21, 2013. Proc. NAP 2013 vol. 2.

6. Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Синтез и термические превращения гетерометаллических комплексов Pd(II) с 3d-металлами // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 7-12 октября 2013, Красноярск, стр. 72.

7. Козицына Н.Ю., Якушев И.А., Нефедов С.Е., Долгушин Ф.М., Гехман А.Е. Биметаллические комплексы палладия (II): синтез, термические превращения и каталитические свойства // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 6-10 октября 2014, Казань, стр. 373.

В качестве оппонентов коллоквиум рекомендует д.х.н. Цодикова Марка Вениаминовича, зав. лабораторией каталитических нанотехнологий ФГБУН ИНХС РАН им. А.В. Топчиева и д.х.н. Каляя Олега Леонидовича, зав. лабораторией физико-органической химии функциональных красителей ФГУП "ГНЦ НИОПИК".

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

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями» Якушева Ильи Аркадьевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия на диссертационном совете Д 002.021.02 ИОНХ РАН.

Диссертация Якушева И.А. соответствует паспортам специальностям 02.00.04 – Физическая химия в следующих пунктах:

1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения

молекул и пространственной структуры веществ;

10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции и паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в следующих пунктах:

3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Материалы, изложенные в диссертационной работе и опубликованные автором в ведущих научных журналах (5 статей), рекомендованных и определенных перечнем ВАК, являются полными.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума лаборатории металлокомплексного катализа, лаборатории магнитных материалов, лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН от 26 июня 2015 г.

Присутствовало на заседании чел. Результаты голосования: «за» – 14 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол от 26 июня 2015 г.

Председатель коллоквиума
доктор химических наук
профессор

Варгафтик Михаил Натанович

Секретарь коллоквиума,
кандидат химических наук
старший научный сотрудник

Черкашина Наталья Викторовна