

Отзыв

на автореферат диссертации Галушко Алексея Сергеевича «Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных катализитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания» по специальности 02.00.04 – Физическая химия, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Металлокомплексный катализ является одной из наиболее динамично развивающейся областью современной химии, что обусловлено в первую очередь широким распространением в синтезе разнообразных органических соединений. В частности, палладий катализируемые реакции кросс-сочетания нашли широкое применение в синтезе ряда фармацевтических препаратов, полимеров, биологически активных веществ. Вместе с тем, большинство реакций кросс-сочетания реализуется как правило с использованием гомогенных катализаторов – производных палладия с лигандом. При этом синтез лиганда является порой не менее сложным, чем процессы, катализируемые данным комплексом. Поэтому активно развивается подход, основанный на применение в качестве катализаторов наночастиц палладия, отличающихся высокой активностью в реакциях кросс-сочетания. При этом наночастицы палладия могут формироваться и в ходе непосредственно катализитического цикла путём вымывания с поверхности палладия, так называемого «leaching» эффекта. При этом остаются детально неизученным процессы, способствующие переходу атомарного палладия или кластеров палладия в раствор с поверхности палладия и их иммобилизация по завершении процесса. В связи с этим, диссертационная работа Галушко А.С., направленная на исследование превращений палладиевых частиц и оценка вклада различных типов частиц в общий катализитический процесс является актуальной и носит существенный элемент новизны.

Автор подошел к решению проблемы с разных сторон. На начальном этапе разработал способ изучения превращения наночастиц по ходу катализитической реакции Хека. Обнаружено, что на начальном этапе наночастицы имеют неправильную форму и размер около 7 нм, а по мере протекания реакции их размер увеличивается почти в 2 раза, а углы и неровная форма сглаживаются. После этого были изучены нанесенные катализаторы и автор показал, что преимущественную активность имеют отдельные поверхностные металлические атомы, а активность наночастиц не более 1% в реакции Хека и Сузуки. Этот факт позволил определить число оборота катализатора более, чем 100 миллиардов, что для нанесенного катализатора является абсолютным рекордом на сегодняшний день. Не останавливаясь только на углеродном носителе, автор рассмотрел и фосфор-допированный углерод как подложку для палладия. Сам материал носителя был получен из фосфор-органических соединений (фосфорных гетероциклов) путем разложения в микроволновой печи. Это позволило быстро карбонизовать исходный материал с образованием некоторого количества фосфор-допированного графена. В ходе исследования Галушко А.С. делает вывод, что ключевая роль подложки заключается в стабилизации катализитически активных частиц, а сама активность катализатора слабо зависит от типа подложки.

Основное содержание работ отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 4 научных работы в ведущих рецензируемых научных

журналах первого квартиля (в основном), включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы. Выводы диссертации обоснованы соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений.

Автореферат изложен ясным, строгим, логичным языком и читается с большим интересом. Работа выполнена на высоком научном уровне, к ней нет замечаний в части актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов.

Учитывая все вышесказанное, считаем, что по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных данных диссертационная работа Галушко Алексея Сергеевича «Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания» удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученый степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Галушко Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Дата составления отзыва: «07» декабря 2020 г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук, Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, тел.: (843) 273-93-65, факс: (843) 273-18-72, 273-22-53, e-mail: arbuzov@iopc.ru, веб-сайт: www.iopc.ru

к.х.н. с.н.с.,

Загидуллин Алмаз Анварович

Технологической лаборатории



Института органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН,

02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»

д.х.н., г.н.с., доц.

Милюков Василий Анатольевич

Заведующий Технологической лабораторией



Института органической и физической химии

им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»

Подпись Загидуллина А.А.

Подпись Милюкова В. А.

Заверяю нач. отд. ДОЦ

Гузатуллина Л.И.
"7" декабря 2020 г.

