

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Мартыновой Светланы Анатольевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 октября 2015 г. Протокол № 13

О присуждении *Мартыновой Светлане Анатольевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез и исследование соединений-предшественников металлических рутений-содержащих систем с Pt, Ir, Os, Re, Cu*» в виде рукописи по двум специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия (химические науки) принята к защите 27 мая 2015 г., протокол № 9, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк).

Соискатель *Мартынова Светлана Анатольевна*, 1984 года рождения, работает в должности инженера 1 категории в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН. В 2013 году закончила обучение в очной аспирантуре на базе ИНХ СО РАН. В 2007 году окончила магистратуру Новосибирского государственного университета по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории химии редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научные руководители – доктор химических наук, профессор *Корнев Сергей Васильевич* работает в лаборатории химии редких платиновых металлов Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в должности заведующего лабораторией, и кандидат химических наук *Филатов Евгений Юрьевич* работает в лаборатории химии редких платиновых металлов Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в должности старшего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

1. *Исупов Виталий Петрович*, гражданин России, доктор химических наук, заведующий лабораторией интеркаляционных и механохимических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

2. *Тимошкин Алексей Юрьевич*, гражданин России, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург – дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, дала свое **положительное заключение**, подписанное доктором химических наук, профессором Сидоровым Алексеем Анатольевичем, главным научным сотрудником лаборатории «Химии координационных полиядерных соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, и утверждённое временно исполняющим обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктором химических наук Ивановым Владимиром Константиновичем, профессором Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. В заключении указано, что диссертационная работа «...по актуальности поставленных задач, объёму проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия. ...». Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (протокол № 4 от 03 сентября 2015 г.).

По теме диссертации соискатель имеет 7 опубликованных статей в рецензируемых российских и международных научных журналах (все входят в перечень ВАК РФ и систему цитирования Web of Science). Общий объём опубликованных работ составляет 31 стр. (1,9 печ.л.). 10 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез, свойства и продукты термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ // Коорд. химия. - 2007. - Т. 33, № 7. С. 541-545.

2. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Изучение твердых растворов состава $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$, приготовленных путем термолитиза координационных соединений. // Журн. неорг. химии. -2007. - Т. 52, № 11. С. 1843-1848.

3. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Корнев С.В. Рентгенографическое исследование $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ и продуктов их термолитиза. Кристаллохимический анализ системы Ru – Re. // Журн. структур. химии. – 2009.- Т.50, №1.- С. 126-132.

4. Martynova S.A., Filatov E.Yu, Korenev S.V., Kuratieva N.V., Sheludyakova L.A., Plusnin P.E., Shubin YuV., Slavinskaya E.M., Boronin A.I. Low temperature synthesis of Ru–Cu alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap. // J. Solid State Chem. - 2014.

V. 212. - P. 42-47.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 5 – с замечаниями. Отзывы поступили: от чл.-к. РАН В.И. Бухтиярова, директора ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск и к.х.н. Л.М. Ковтуновой,

научного сотрудника лаборатории исследования поверхности ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск; от д.х.н., профессора С.И. Печенюк, главного научного сотрудника лаборатории порошковой металлургии ФГБУН Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН; от д.х.н., профессора Ю.М. Юхина, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, от к.х.н. Н.М. Боднар, старшего научного сотрудника кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), от д.х.н. А.И. Боронина, ведущего научного сотрудника Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, группа исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов, от к.х.н. Фесик Е.В., доцента, старшего научного сотрудника Самарского государственного аэрокосмического университета им. С.П. Королева (национальный исследовательский университет), от к.т.н. С.Н. Мамонова, главного технолога ОАО «Красцветмет» и к.т.н. В.Д. Ильяшевича, ведущего научного сотрудника научно-технологического центра ОАО «Красцветмет».

Замечания к автореферату касаются, в основном, терминологии, подробностей синтеза соединений, и носят уточняющий характер. В отношении выводов диссертации и положений, выносимых на защиту, замечания отсутствуют. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа С.А. Мартыновой **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК РФ, а ее автор С.А. Мартынова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области неорганической и физической химии, в особенности в области химии координационных соединений переходных металлов и механохимического синтеза соединений и функциональных материалов на их основе, а также в области исследования соединений металлов и их минералов с помощью физико-химических методов, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны и оптимизированы по выходу методики синтеза 13 новых двойных комплексных солей (ДКС), содержащих в своем составе пару металлов: Ru,Pt; Ru,Ir; Ru,Os; Ru,Re; Ru,Cu; с выходами от 80 до 98%. Методом PCA определены кристаллические структуры 8 ДКС. Установлено, что соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}; \text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$) изоструктурны и относятся к пространственной группе $\text{P}2_1/\text{m}$, а соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$ – к пространственной группе $\text{C} 2/\text{m}$;

исследованы процессы термоллиза 13 соединений в различных газовых атмосферах при различных температурных режимах. На основании данных, полученных комплексом физико-химических методов исследования, предложены стехиометрические механизмы процессов термоллиза;

разработана методика синтеза фаз состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), являющихся изоморфными твердыми растворами, в структурах которых позиции ионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ статистически замещены ионами $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$;

обнаружено наличие экзотермического эффекта на начальной стадии термолита твердых растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$). Экзотермический эффект связан с процессом восстановления Ir(IV) до Ir(III) аммиаком. Показано, что величина экзотермического эффекта уменьшается с увеличением доли ионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в твердом растворе ДКС. Продукты термолита состоят из одной или двух фаз, являющихся высокодисперсными твердыми растворами $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$;

найден, что около границ двухфазной области фазовой диаграммы в восстановительной атмосфере образуются двухфазные продукты термолита, а в инертной — однофазные. Таким образом, показано влияние атмосферы на фазовый состав продуктов термолита в системе Ru—Ir;

предложен поэтапный механизм термолита $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в инертной атмосфере на основании исследования термических свойств данного соединения и изучения его промежуточных продуктов разложения;

показано, что использование двойных комплексных солей в качестве предшественников наносплавов позволяет получать метастабильные твердые растворы даже в случае практически несмешивающихся в равновесных условиях металлов. В частности, продемонстрирована возможность получения метастабильных твердых растворов в системе Ru—Cu с содержанием Cu до 23 ат. %.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

найден условия синтеза ряда новых двойных комплексных солей с высокими выходами; определены кристаллические структуры 8 синтезированных ДКС, уточнены по порошку кристаллические структуры для 9 синтезированных ДКС;

исследованы термические свойства 13 новых двойных комплексных солей в различных газовых атмосферах, для ряда примеров предложены поэтапные механизмы термолита и составы промежуточных продуктов разложения;

впервые использован метод *in situ* ИК-спектроскопии для изучения хода процессов термолита двойных комплексных солей;

установлено наличие и природа экзотермического эффекта на начальной стадии разложения ряда иридий-содержащих двойных комплексных солей;

получены высокодисперсные твердые растворы $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$;

показано, что использованный подход может быть успешно применен для синтеза твердых растворов металлов, практически не смешивающихся в равновесных условиях.

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

в проведенной работе получены данные по синтезу нестехиометрических составов биметаллических твердых растворов и условиям получения однофазных продуктов термолита, что является очень важным при разработке и получении новых, сложных по составу функциональных материалов;

данные по свойствам соединений, способам их получения, механизмам формирования могут явиться основой для разработки методов получения новых композитных материалов, в том числе нанесенных катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

что все экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании с привлечением набора современных инструментальных методов (рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектрометрии, термического

анализа, элементного анализа, атомно-абсорбционной спектрометрии, XAFS, электронной микроскопии) и базируются на комплексном подходе к изучению подобных систем. Полученные данные хорошо согласуются между собой, дополняют и подтверждают друг друга.

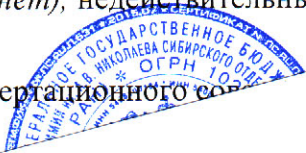
Личный вклад соискателя состоит в том, что:

им выполнена вся экспериментальная работа, включающая синтез всех соединений, получение монокристаллов для РСА и приготовление образцов для физико-химических исследований. Автор принимал непосредственное участие в разработке планов исследований, анализе полученных результатов и формулировке выводов. Подготовка публикаций и докладов по теме диссертации осуществлялась совместно с научными руководителями и соавторами.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 14 октября 2015 г., протокол №13 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработаны и оптимизированы методики синтеза новых комплексных соединений-предшественников биметаллических систем Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu, и решена задача получения биметаллических твердых растворов тугоплавких металлов при температурах значительно более низких, чем температуры плавления этих металлов, и принял решение присудить *Мартыновой Светлане Анатольевне* ученую степень кандидата химических наук по двум специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия и 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 26 (двадцать шесть), против присуждения учёной степени – 0(*нет*), недействительных бюллетеней – 0(*нет*).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН



Федин Владимир Петрович

Ученый сек,
д.ф.-м.н.

Надолинный Владимир Акимович

14.10.2015г.