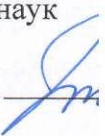


УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности директора
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 02 » февраля 2026 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Синицы Варвары Ивановны на тему «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории химии редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с сентября 2022 г. по настоящее время Синица Варвара Ивановна обучается в очной аспирантуре ФГБУН ИНХ СО РАН, с ноября 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН. В 2022 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 13 января 2026 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН Филатов Евгений Юрьевич.

На семинаре отдела присутствовали: 44 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 6 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., доцент Костин Г.А., д.х.н. Гущин А.Л.), 2 доктора наук (д.х.н., профессор РАН Шестопалов М.А., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г.) и 25 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Вегнер М.В., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Завахина М.С., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Михайлов М.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Пылова Е.К., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Ромашев Н.Ф., к.х.н. Синица Д.К., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Уланчиков А.А., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Плюснин П.Е., к.х.н. Яровой С.С.).

Слушали: доклад соискателя Синицы Варвары Ивановны по диссертационной работе «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников».

Рецензент – доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИХ СО РАН Наумов Николай Геннадьевич.

Вопросы задавали: д.х.н. Гушин А.Л. (Как готовили катализаторы? Какими методами они характеризовались? Какова стабильность катализаторов при температурах катализа? Какие преимущества полученных катализаторов перед катализаторами, не содержащими медь? Расскажите поподробнее про замещение Г на СГ во внешней координационной сфере.); д.х.н., профессор Лавренова Л.Г. (Насколько воспроизводится состав сплавов от опыта к опыту? Какова погрешность определения составов? Как определяли фазовый состав в смесях?); д.х.н., доцент Потапов А.С. (Что вкладывается в термин «высокое содержание компонентов»? Если присутствовала медь, как ее можно удалить? Можно ли численно выразить активность/селективность? Можно ли просто разбавить родиевый катализатор другим инертным металлом и получить такой же эффект? Какой механизм каталитической реакции?); д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н. (Проводился ли анализ состава на отдельных монокристаллах? Что мешало образоваться фазе со структурой шпинели при разложении соли в системе Ir-Cu? Какая разница между этилендиаминовыми и аммиачными лигандами? Как проводился РФА? Не присутствовал ли оксид в конечном продукте? Не бывает ли проблем, что благородный металл может уходить из катализатора в виде карбонила?); к.х.н. Плюснин П.Е. (Изучали ли вы влияние СГ ионов на работу катализаторов?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Синицы Варвары Ивановны выполнена в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИХ СО РАН в период с 2022 по 2026 гг. по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров. Работа была поддержана грантом РФФИ № 21-73-20203.

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, получение монокристаллов искоемых комплексных соединений, пригодных для РСА, и интерпретация полученных данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, ТГА, СТА и АЭС. *In situ* и *ex situ* РФА проводился автором самостоятельно. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов каталитических экспериментов. Разработка плана исследования, постановка задач и обсуждение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций по теме диссертации проводилась совместно с соавторами.

Актуальность темы исследования. Высокодисперсные биметаллические сплавы платиновых металлов с неблагородными металлами имеют широкую область применения в различных направлениях науки и промышленности. Особую роль такие сплавы играют в качестве катализаторов для водородной энергетики. Водород – универсальный энергоноситель, который используется как в энергетике и в транспорте, так и в промышленности. Однако его широкое внедрение сдерживается проблемами высокой себестоимости производства и недостаточной эффективности существующих технологий получения водорода. Наиболее распространённый метод получения водорода – паровая конверсия углеводородов, в том числе природного газа и пропана, требует создания катализаторов, обладающих высокой активностью, устойчивостью и стабильностью. Традиционно используемые никелевые катализаторы быстро закоксовываются и деградируют. Их эксплуатация связана с быстрой потерей эффективности, частой регенерацией и дополнительными энергозатратами. Использование благородных металлов (Rh, Pt, Ir, Pd) для получения каталитических систем позволяет значительно повысить

эффективность процесса конверсии. Высокая стоимость благородных металлов заставляет искать эффективные катализаторы среди би(поли)металлических систем, с минимальным содержанием платиновых металлов. Такими би(поли)металлическими системами могут выступать наносплавы, которые проявили себя в качестве эффективных катализаторов многих промышленно важных процессов. Термическое разложение координационных соединений-предшественников, содержащих одновременно два металла — один из хорошо зарекомендовавших себя способов получения наносплавов. Получение биметаллических высокодисперсных функциональных материалов, а именно нанесенных наносплавов, в результате термического разложения координационных соединений-предшественников также является достаточно простой процедурой. В этом случае может быть использован метод последовательной пропитки носителя растворами исходных соединений с получением координационного соединения-предшественника непосредственно на носителе.

Научная новизна. Предложен эффективный метод получения комплексных солей $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Rh, Ir$), а также впервые установлены кристаллические структуры $[M(en)_3]I_3 \cdot H_2O$ ($M = Rh, Ir$). Синтезировано 10 новых двойных аминных комплексных солей кобальта, родия и иридия с оксалатокупратом(II). Получена серия твердых растворов на основе ДКС (двойные комплексные соли) с общей формулой $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$). Все ДКС, а также твердые растворы на основе ДКС структурно охарактеризованы методом РСА.

Обсуждаемые соединения являются перспективными предшественниками для получения биметаллических $M-Cu$ ($M = Co, Rh, Ir$) и триметаллических $Rh-Ir-Cu$ наносплавов по причине относительно низкой температуры разложения. Дополнительно вносит свой вклад то, что металлы в предшественниках уже перемешаны на молекулярном уровне.

Изучены процессы термического разложения ДКС в различных атмосферах и получены метастабильные наносплавы M_xCu_{1-x} ($M = Co, Rh, Ir$), богатые по взаимной растворимости металлов. А для систем $Ir-Cu$ и $Rh-Cu$ впервые получены однофазные метастабильные твердые растворы $Ir_{0,50}Cu_{0,50}$, $Ir_{0,40}Cu_{0,60}$ и $Rh_{0,40}Cu_{0,60}$.

Би- и триметаллические катализаторы, нанесенные на смешанный оксид церия-циркония, были испытаны в условиях паровой конверсии пропана в избытке аргона при соотношении пар-углерод, равном 4. Наиболее высокую селективность и производительность по водороду продемонстрировали катализаторы $Rh-Cu(2:3)/CZ$ и $Rh-Cu(1:1)/CZ$ за счет повышения дисперсности родия и снижения вклада реакций метанирования оксидов углерода, образующихся в реакциях паровой конверсии пропана.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная в рамках диссертационной работы методика эффективного получения комплексных солей $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Rh, Ir$), а также синтез новой серии ДКС с аминами Co, Rh и Ir и оксалатокупратом(II) вносят значимый вклад в область координационной химии и химии платиновых металлов, в частности. Разработанные способы получения биметаллических систем и их прекурсоров могут быть использованы для синтеза аналогичных соединений с другими металлами. Каталитическая активность полученных наносплавов (при меньшем содержании благородного металла) выше, чем у их монометаллических аналогов, что позволяет задействовать их в таком значимом каталитическом процессе, как паровая конверсия пропана.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя: получение и выделение новых двойных комплексных солей $[M(NH_3)_5Cl][Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]$, $[M(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ и $[M(en)_3]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, Rh, Ir$), твердых растворов на основе ДКС $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$), а также получение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа; *ex situ* и *in situ* изучение процессов термического разложения комплексных солей в различных атмосферах с установлением состава промежуточных и конечных продуктов разложения методом РФА; каталитические испытания нанесенных продуктов термоллиза синтезированных комплексных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированная методика синтеза комплексных солей $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Rh, Ir$);
- методика синтеза и данные о строении комплексных соединений-предшественников $[M(NH_3)_5Cl][Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]$, $[M(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ и $[M(en)_3]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, Rh, Ir$), а также твердых растворов на основе ДКС $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$);
- закономерности и особенности процессов термического разложения синтезированных соединений в различных атмосферах;
- условия получения метастабильных твердых растворов в системе Co-Cu с высоким содержанием обоих компонентов, а также однофазных твердых растворов $Ir_{0,50}Cu_{0,50}$, $Ir_{0,40}Cu_{0,60}$ и $Rh_{0,40}Cu_{0,60}$;
- результаты испытания каталитической активности наночастиц в системах Rh/Ir-Cu в модельной реакции паровой конверсии пропана.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность обсуждаемых результатов определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими методами, а также с данными исследований других авторов. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом, а именно публикациями в высокоуровневых международных журналах и высокой оценкой на международных и всероссийских конференциях (награды за лучший доклад разной степени на конференциях): XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки - 2023» (Санкт-Петербург, 2023), XIV научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием имени профессора, лауреата Государственной премии СССР А.С. Дудырева «Неделя науки – 2024. Творчество молодежи – будущему России» (Санкт-Петербург, 2024), IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (Самара, 2024). Результаты исследования были отмечены стипендией им. А.В. Николаева за успехи в научной работе (2024-2025).

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Полнота опубликования результатов

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы восьми докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Лагунова (Синица) В.И., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Куратьева Н.В., Корнев С.В. Оксалатокупраты хлоропентааммин- и трис(этилендиамин)кобальта(III): синтез, кристаллическая структура, термические свойства // Журн. неорг. химии. – 2025. – Т. 70. – №. 8. – С. 1065–1075.

2. Синица В.И., Смирнов П.С., Филатов Е.Ю., Куратьева Н.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В. Трис-этилендиаминовые комплексы родия(III) и иридия(III): синтез, кристаллические структуры и формирование двойных комплексных солей с оксалатокупратом(II) // Журн. структ. химии. – 2026. – Т. 67. – №. 4. – 164077.

3. **Lagunova (Sinita) V.**, Rubilkin P., Filatov E., Plyusnin P., Kuratieva N., Korenev S. Oxalatocuprate(II) hexaammincobalt(III) as a precursor of metastable solid solutions in the Co-Cu system // New J. Chem. – 2024. – V. 48. – N. 4. – P. 1578–1586.

4. **Sinita V.**, Urlukov A., Filatov E., Plyusnin P., Kuratieva N., Raikov D., Ishchenko A., Potemkin D., Korenev S. Bimetallic Rh/Ir–Cu Metastable Nanoalloys as Promising Catalysts for Propane Prereforming // Inorg. Chem. – 2025. – V. 64. – P. 24818–24833.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. **Лагунова (Синица) В.И.**, Филатов Е.Ю., Корнев С.В. $[M(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O]$ ($M = Rh, Ir, Co, Cr$) – перспективные предшественники биметаллических наноразмерных систем // XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки - 2023», 11-13 апреля. – Санкт-Петербург, 2023.

2. **Лагунова (Синица) В.И.** Формирование метастабильных твердых растворов металлов в системах с ограниченной смешиваемостью // Конкурс научных работ молодых учёных, посвященный памяти д.х.н., профессора Станислава Васильевича Борисова, 25-26 декабря. – Новосибирск, 2023.

3. **Лагунова (Синица) В.И.**, Филатов Е.Ю., Корнев С.В. Формирование метастабильных твердых растворов в системе Ir-Cu при термоллизе комплексных соединений-предшественников // XIV научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием имени профессора, лауреата Государственной премии СССР А.С. Дудырева «Неделя науки – 2024». Творчество молодежи – будущему России», 22-24 апреля. – Санкт-Петербург, 2024.

4. **Lagunova (Sinita) V.I.**, Filatov E.Yu., Korenev S.V. Formation of metastable solid solutions Rh_xCu_{1-x} and Ir_xCu_{1-x} during thermal decomposition of complex precursors // Mendelev 2024, 2-6 сентября. – Санкт-Петербург, 2024.

5. **Лагунова (Синица) В.И.**, Филатов Е.Ю., Корнев С.В. Синтез и исследование термических свойств двойных комплексных солей $[M(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O]$ и $[M(NH_3)_6]_2[Cu(C_2O_4)_2]_3 \cdot 6H_2O$ ($M = Rh, Ir$) // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября. – Сириус, 2024.

6. **Лагунова (Синица) Варвара Ивановна.** Формирование метастабильных наносплавов в системах M-Cu ($M = Co, Rh, Ir$) при термоллизе комплексных соединений-предшественников // IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых», 29 октября - 1 ноября. – Самара, 2024.

7. **Лагунова (Синица) В.И.**, Филатов Е.Ю., Корнев С.В. Биметаллические наносплавы Rh-Cu – эффективные катализаторы предварительного риформинга пропана // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 23-27 июня. – Казань, 2025.

8. **Синица В.И.**, Филатов Е.Ю., Зазуля А.Е., Корнев С.В. Оксалатocupраты аминных комплексных солей – предшественники метастабильных твердых растворов в системах M-Cu ($M = Co, Rh, Ir$) // Николаевские чтения, 20-23 августа. – Новосибирск, 2025.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого синтезу характеристики и изучению термических свойств двойных комплексных солей в системах M-Cu ($M = Co, Rh, Ir$), получению метастабильных твердых растворов в системе Co-Cu с высокой взаимной растворимостью металлов, а также однофазных твердых растворов $Ir_{0,50}Cu_{0,50}$, $Ir_{0,40}Cu_{0,60}$ и $Rh_{0,40}Cu_{0,60}$, а также изучению каталитической активности нанесенных Rh/Ir-Cu наносплавов в модельной реакции паровой конверсии пропана.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Синицы В.И. Опубликованные работы полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Синица Варвара Ивановна является сложившимся исследователем, владеет навыками экспериментальной работы и хорошо ориентируется в научной литературе

в области диссертационной работы. Синица Варвара Ивановна способна к критическому анализу, самостоятельному формулированию задач исследования и нахождению путей их решения. Синицу В.И. характеризует высокая работоспособность, ответственность и дисциплинированность. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Синицей В.И., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Филатов Е. Ю., рецензент д.х.н. Наумов Н. Г., д.х.н., профессор Коренев С. В., д.х.н., доцент Костин Г. А., д.х.н., доцент Потапов А. С., д.х.н. Гушин А. Л.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная Синицы Варвары Ивановны является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа является полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу, характеристике и исследованию процессов термического разложения двойных комплексных солей в системах М-Сu (М = Co, Rh, Ir) с целью подбора оптимальных условий и получения метастабильных твердых растворов M_xCu_{1-x} (М = Co, Rh, Ir).

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Сu (М = Co, Rh, Ir) при термолизе комплексных соединений-предшественников» СИНИЦЫ ВАРВАРЫ ИВАНОВНЫ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН. Присутствовало на заседании 44 человека. Результаты голосования «за» – 44 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 336 от 30 января 2026 г.

Председатель семинара
зав. лабораторией химии комплексных
соединений
д.х.н.



Гушин Артем Леонидович

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко