

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гаркуля Ильи Александровича «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Разработка синтеза и исследование соединений, содержащих в своем составе одновременно несколько различных металлов (двойных комплексных солей), является актуальным направлением в современной химии. Использование таких соединений позволяет создавать новые и модернизировать уже существующие технологии производства многих практически важных веществ и изделий. Важнейшим качеством двойных комплексных солей является стехиометрическое соотношение атомов входящих в их состав металлов, что позволяет получать однородные сплавы заданного состава термическим разложением солей в восстановительной или инертной атмосфере. Уникальные свойства таких систем зависят не только от состава, но и их морфологии, которая определяется способом получения. Поэтому изучение термической устойчивости соединений в различных газовых атмосферах дает возможность правильно подбирать условия получения той или иной металлической фазы, что особенно важно при использовании комплексов для приготовления нанесенных катализаторов. В рамках этого, безусловно, актуального научного направления выполнена диссертационная работа Гаркуля Ильи Александровича. Она изложена на 135 страницах, и состоит из стандартных разделов. Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы.

Во введении автор аргументированно объясняет выбор объектов исследования, а именно двойных комплексных солей, состоящих из аквакатиона 3d-металла и комплексного аниона, состоящего из атома благородного металла с оксалатным лигандом. Литературный обзор состоит из 3 подразделов. В первом автор обсуждает историю возникновения класса двойных комплексных солей, их строение и термические свойства в разных атмосферах. Особое внимание уделено термическим свойствам оксалатных комплексов, которым посвящено исследование. Отмечается, что разложение монометаллических оксалатов заметно отличается от биметаллических систем. Во втором подразделе рассмотрены диаграммы состояния двойных

металлических систем, которые могут образовываться при разложении синтезированных автором соединений. Третий подраздел посвящен каталитическим свойствам рассматриваемых в работе биметаллических систем. В заключении к обзору литературы автор делает вывод о необходимости разработки синтеза новых биметаллических систем, которые проявляют синергетический эффект в катализе, т.е. проявляют заметно большую каталитическую активность в сравнении с чистыми металлами.

Обсуждение полученных в работе результатов, составляющее третью главу, разделено на 4 части. Первая часть представляет большую ценность для синтетической химии, поскольку в ней автор подробно обсуждает нюансы получения новых соединений, приводятся несколько синтетических подходов, которые использованы в работе и обосновывается выбор оптимального способа синтеза. Несомненным достижением работы является подбор условий, при которых удается значительно замедлить обмен координированных молекул воды в катионе и оксалат-ионов из комплексного аниона, что неизбежно в данных системах. Разработанные автором методики позволяют получить целевые соединения приемлемой чистоты с высокими выходами. Тем не менее к этой части работы возник ряд вопросов:

1. Все методики синтеза заканчиваются медленной концентрацией реакционных смесей в эксикаторе с пониженным давлением над твердой щелочью при 5⁰С. Какова причина кристаллизации в одном случае [Ni-Pd]¹⁰, а в другом – [Ni-Pd]⁸?

2. В описании методик пропущен очень важный момент непосредственного выделения твердых фаз. Как их отделяли от маточного раствора, который представлял собой очень концентрированную жидкость малого объема (порядка 1 мл)? Промывали ли их? Кроме того, не приведено время выдерживания в эксикаторе, которое и определяет выход целевого продукта.

Вторая часть посвящена обсуждению кристаллического строения выделенных соединений. Автором обнаружено, что несмотря на сходный состав, полученные комплексы с Pd имеют разное строение – соли, четырехъядерные комплексы (Zn) и координационные полимеры (Mn). Важным результатом этой части также является установление кристаллической структуры бис(оксалато)диаквародиевой кислоты. Выделение комплексной кислоты в виде кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа встречается довольно редко.

В третьей части обсуждается термическое поведение исследуемых соединений и определение состава продуктов термолитиза, полученных в инертной, восстановительной

и окислительной атмосферах. Автором показано, что использование в качестве лигандов оксалат-ионов, обладающих высоким восстановительным потенциалом позволяет проводить разложение комплексов до металлов при значительно более низких температурах (до 500⁰С). Кроме того, интересным и важным результатом является обнаружение факта восстановления 3d-металлов в составе двойных оксалатов при заметно более низких температурах, чем в случае простых оксалатов.

Возможность практического применения полученных автором соединений продемонстрирована в четвертой части обсуждения. На примере процессов фотоокисления СО для полученных Pd-содержащих катализаторов и низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа для Rh-содержащих продемонстрирован важнейший для практического применения результат – биметаллические каталитические системы проявляют бóльшую удельную активность, чем чистые благородные металлы.

Полученные автором твердые фазы охарактеризованы несколькими физико-химическими методами: элементным анализом, ИК-, ЯМР-спектроскопией, атомно-абсорбционной спектрометрией, рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами. Для 19 из 26 полученных комплексов проведен рентгеноструктурный анализ. Довольно большой объем аналитических данных и их подробная и грамотная интерпретация позволяют заключить, что все полученные автором результаты надежны и представляют ценность для исследователей, работающих в области координационной химии платиновых металлов.

Выполненное Гаркулем Ильей Александровичем исследование является заметным вкладом в химию координационных соединений и область катализа. Биметаллические катализаторы, полученные автором могут иметь промышленное значение при переработке углеводородов и доокисления монооксида углерода. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях, в том числе зарубежных. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждения ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Гаркуль Илья Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
ФГБУН Института

«Международный томографический центр»

Сибирского отделения РАН

Фокин Сергей Викторович

26.04.2023

630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская 3а;
Тел.: +7(383)330-81-14
e-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Подпись Фокина С.В. заверяю

Ученый секретарь Института

«Международный томографический центр»

СО РАН

Кандидат химических наук



Л.В. Яньшолё

26.04.2023