

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ГАРКУЛЯ ИЛЬИ АЛЕКСАНДРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 24 мая 2023 года № 13

О присуждении Гаркулю Илье Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 22.03.2023 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Гаркуль Илья Александрович, 7 ноября 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по настоящее время Гаркуль Илья Александрович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. Со 02 декабря 2019 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Задесенец Андрей Владимирович, старший научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Сидельников Анатолий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник Лаборатории химии твердого тела;

Фокин Сергей Викторович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в своем положительном отзыве, подписанном Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, проректором, составленным доктором химических наук, доцентом Морозовым Игорем Викторовичем, указала, что диссертационная работа Гаркуля

И.А. на тему «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, представляет собой законченную научно-квалифицированную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи по синтезу оксалатных комплексов палладия и родия, их строению, реакционной способности, исследованию продуктов термолитического разложения, а также разработке методов приготовления высокоактивных катализаторов на их основе. Данные, полученные в работе, несомненно, имеют важное значение для развития неорганической химии. Работа выполнена на высоком уровне, по актуальности поставленной задачи, научной новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положениями о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Гаркуль Илья Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв ведущей организации на диссертацию Гаркуля Ильи Александровича «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» обсужден и утвержден на заседании Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ (протокол заседания № 15 от 24 апреля 2023 года).

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 52 стр. (6,5 печ. л.), личный вклад автора – 3,3 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Корнев С.В. Вторичная координация в структурах оксалатопалладатов(II) цинка(II) и марганца(II) // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 760–767.
2. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю., Асанова Т.И., Козлов Д.В., Корнев С.В. Оксалатопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1371–1376.
3. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Plusnin P.E., Filippov T.N., Asanova T.I., Korolkov I.V., Baidina I.A., Asanov I.P., Korenev S.V. Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. Vol. 138. P. 111–121.
4. Garkul I., Zadesenets A., Filatov E., Baidina I., Tkachev S., Samsonenko D., Korenev S. Oxonium trans-bis(oxalato)rhodate and related sodium salts: a rare example of crystalline complex acid // Acta Crystallogr. Sect. B. 2021. Vol. 77. № 6. P. 1048–1054.
5. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Sukhikh A.S., Plusnin P.E., Urlukov A.S., Uskov S.I., Potemkin D.I., Korenev S.V. Double oxalates of Rh(III) with Ni(II) and Co(II) – effective precursors of nanoalloys for hydrocarbons steam reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.365

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, все содержат вопросы или замечания. Отзывы поступили от: **д.х.н. Снытникова Павла Валерьевича**, заведующего отделом гетерогенного катализа ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; **к.х.н. Долженко Владимира Дмитриевича**, доцента ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; **к.х.н. Домонова Дениса Петровича**, старшего научного сотрудника ФИЦ «Кольский научный центр РАН»; **д.х.н., доцента Белоусова Олега Владиславовича**, ведущего научного сотрудника ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»; **к.х.н., доцента Ельцова Ильи Владимировича**, доцента ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»; **к.х.н. Мулагалева Руслана Фаатовича**, ведущего научного сотрудника НТЦ ОАО «Красцветмет»; **к.х.н. Ильина Максима Анатольевича**, заведующего кафедрой общей химии ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Основные замечания следующие: «Из данных рентгенографии порошка продуктов разложения можно было бы оценить размер образующихся частиц и состав сплавов, информация о чем отсутствует в автореферате»; «При получении соединений $\text{MPdOx}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ реакцию проводили при 0°C , что позволило затормозить процесс образования оксалата неблагородного металла. Помогает ли понижение температуры раствора при синтезе соединений $\text{MRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ избежать образования оксалата неблагородного металла?»; «На рисунке 6 второй максимум выделения H_2O находится в области $185\text{-}190^\circ\text{C}$, а согласно кривым термического анализа вода к этому моменту уже вся удалась. С чем это связано?»; «Для определения состава фазы, оставшейся после термического разложения гетерометаллических комплексов, автор использовал данные СНН-анализа для определения содержания водорода, а ИК-спектроскопию – для поиска оксалатных остатков. Выбор данных методов анализа представляется в данном случае весьма странным, ибо процентное содержание водорода в таком гетерометаллическом образце должно быть на уровне погрешности метода. Остатки воды было бы логичнее искать как раз методом ИК-спектроскопии. Если речь заходит об анализе полиметаллической фазы, то кажется незаслуженно забытым классический метод комплексонометрического титрования, например»; «В работе изучен ряд химических твердофазных превращений, но в автореферате не приведено ни одного балансового уравнения процесса разложения. В значительной степени это относится к процессам разложения, имеющим многостадийный характер. Из структурного материала можно было бы провести анализ на предмет возможного механизма разложения и образования промежуточных соединений». Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Гаркуля Ильи Александровича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической химии, в частности, координационной химии платиновых металлов и химической технологии, что подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

получено двадцать шесть новых координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами, содержащих оксалат-ионы и воду в качестве лигандов;

установлены кристаллические структуры бис-оксалатных комплексов палладия(II) и родия(III) методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;

установлено влияние лигандного окружения и характера атмосферы на ход термического разложения и состав продуктов термолиза;

разработаны катализаторы «M–Pd/TiO₂», полученные при термолизе в различных атмосферах нанесенных оксалатов MPdOx₂·nH₂O (M = Co, Ni, Zn), которые успешно протестированы в процессе каталитического фотоокисления монооксида углерода;

разработаны катализаторы «Ni–Rh/Al₂O₃», полученные разложением в атмосфере водорода нанесенного оксалата NiRh₂Ox₄·6H₂O, которые успешно исследованы в процессе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа (метан + пропан);

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены закономерности между условиями синтеза оксалатных комплексов палладия(II) и родия(III) и их составом, что является значимым вкладом в область координационной химии и химии платиновых металлов в частности;

разработаны способы получения биметаллических систем и их прекурсоров, что может быть использовано для синтеза аналогичных соединений с другими металлами;

показано, что каталитическая активность полученных наносплавов выше, чем у их монометаллических аналогов, что позволяет задействовать их в значимых каталитических процессах, таких как фотоокисление монооксида углерода и низкотемпературная паровая конверсия углеводородов.

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

найжены оптимальные условия селективного получения растворов транс-[Rh(H₂O)₂Ox₂][–], которые могут использоваться для синтеза целого ряда новых координационных соединений родия;

разработаны методики получения координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами, содержащих оксалат-ионы и молекулы воды в качестве лигандов;

показано, что термическим разложением MPdOx₂·nH₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn) и MRh₂Ox₄·nH₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) могут быть легко получены, в зависимости от атмосферы, биметаллические высокодисперсные частицы или оксидные фазы;

разработаны новые высокоэффективные катализаторы фотоокисления монооксида углерода, получаемые из нанесенных MPdOx₂·nH₂O (M = Co, Ni, Zn);

разработаны новые высокоэффективные гетерогенные катализаторы для процесса низкотемпературной паровой конверсии факельного газа, получаемые при термолизе нанесенных нанесенного NiRh₂Ox₄·6H₂O.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Результаты исследования получены с использованием современных физико-химических методов. Все результаты воспроизводимы, согласуются между собой и не противоречат общехимической логике. Основные результаты работы опубликованы в международных рецензируемых журналах и признаны научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в проведении всех синтезов, указанных в экспериментальной части, разработке методик синтеза полученных оксалатных комплексов

родия и палладия, выращивании монокристаллов исследуемых комплексов для РСА, интерпретации полученных данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и элементного анализа, разработке плана исследования, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: температуры, до которых изучалось термическое разложение двойных оксалатов (400-500 °С) далеки от значений, необходимых для обеспечения скорости диффузии, достаточной для образования сплавов с атомарной гомогенностью, вероятно, в продуктах термического разложения имеются некие субструктуры; в работе не исследовалась дефектность структуры получаемых твердых растворов.

Соискатель Гаркуль И.А. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что в промежуточных продуктах возможно образование сплавов с низкой гомогенностью, наличие дефектов структуры твердых растворов вероятно, но их исследование на данном этапе не входило в задачи работы.

На заседании 24 мая 2023 г., протокол № 13, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование реакционной способности оксалатных комплексов палладия и родия и возможности их практического применения, вносящее существенный вклад в развитие координационной химии палладия и родия, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых смешаннолигандных комплексов палладия и родия, а также материалов на их основе, присудить Гаркулью Илье Александровичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 6 (шесть) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

Коренев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

24 мая 2023 г.



Подпись Коренева С.В., Потапова А.С.
заверяю Геращенко О.А.
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
"24" 05 2023 г.