

УТВЕРЖДАЮ

Директор 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

«22» февраля 2023 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 Гаркуля Ильи Александровича на тему «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» 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 августа 2019 г. по настоящее время Гаркуль Илья Александрович обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 9 февраля 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Задесенец Андрей Владимирович.

На семинаре отдела присутствовали: 42 сотрудника отдела, в том числе 5 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Потапов А.С.), 4 доктора наук (д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 19 кандидатов наук (к.х.н. Баширов Д.А., к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Задесенец А.В., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский

Н.А., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Усольцев А.Н.).

Слушали: доклад соискателя Гаркуля Ильи Александровича по диссертационной работе «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем».

Рецензент – д.х.н., профессор РАН Брылев Константин Александрович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: **к.ф-м.н. Березин А.С.** (Какими характеристиками 3d-металлов вы руководствовались при выборе систем? Проводили ли вы исследования с остальными 3d-металлами? О чем говорят расстояния между плоскостями в кристаллических структурах комплексов с никелем и кобальтом? Приведенные расстояния указаны для каких гидратов?); **к.х.н. Пушкаревский Н.А.** (Как интерпретировали данные ЯМР-спектроскопии? Цис-изомер переходит в транс?); **д.х.н. Конченко С.Н.** (Вы принципиально рассматриваете синтез только в воде? Почему цепочка «Rh-M-Rh» не продолжается до полимера? Как именно получается карта распределения элементов в ПЭМ-НАADF?); **к.х.н. Коковкин В.В.** (Почему данный процесс описан псевдонулевым порядком? Как был проведен эксперимент?); **д.х.н. Потапов А.С.** (Какая часть диссертационной работы опубликована в последней статье?); **д.х.н. Дыбцев Д.Н.** (Какие взаимодействия между бис(оксалато)палладат-ионами в кристаллах? Какой структурой обладает смешанный оксид CoPdO_2 ? Какие еще продукты у вас образуются в процессе паровой конверсии?)

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Гаркуля И.А. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН 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» и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00693) и Российского научного фонда (проект № 21-73-20203).

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части. Разработка методик синтеза полученных оксалатных комплексов родия и палладия. Выращивание монокристаллов искомых комплексов для РСА, интерпретация полученных данных ИК- и ЯМР-спектров, ТГА, ДСК и элементного анализа. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

Актуальность темы исследования. Дисперсные биметаллические системы широко известны и имеют большое значение в развитии современной промышленности.

Невозможно переоценить их вклад в гетерогенном катализе. Но уникальные свойства таких систем зависят не только от состава. Важны размеры частиц и их морфология. И если состав изначально задается, то морфология продукта определяется способом получения. По этой причине существуют строгие ограничения к выбору предшественников, позволяющих добиться как высокой дисперсности, так и необходимой степени гомогенности.

Термическое разложение комплексных соединений, образованных двумя различными металлами, как метод получения искомым биметаллических систем используется многие годы. Очевидным преимуществом является то, что в предшественнике металлы уже перемешаны на молекулярном уровне, что приводит к высокому уровню гомогенности биметаллического продукта. Отдельного внимания заслужили высокодисперсные материалы на базе металлов платиновой группы в связи со своими выдающимися каталитическими характеристиками. Многочисленные исследования направлены на то, чтобы создать материалы с еще более высокой активностью или требующие меньших экономических затрат. Наиболее перспективным решением является добавление к платиновому металлу неблагородного металла. В этом случае даже небольшое улучшение каталитических свойств, в пересчете на одинаковое количество платинового металла, считается перспективным результатом из-за большого ценового различия благородных и неблагородных металлов. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза координационных соединений, содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определению их строения, а также изучению их термических свойств и каталитической активности продуктов термолиза.

Научная новизна. Синтезировано и охарактеризовано современными физико-химическими методами 26 новых комплексных соединений палладия и родия с оксалат-ионами в качестве лигандов. Для 19 соединений установлена кристаллическая структура методом РСА. Были установлены закономерности между условиями синтеза и составом новых соединений, а также их строением.

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

Исследована каталитическая активность наносплавов $M-Pd$ ($M = Co, Ni, Zn$) и $Ni-Rh$ в различных процессах. Биметаллические системы с палладием были задействованы в процессе фотокаталитического окисления CO , где показали активность выше, чем у металлического палладия, что объясняется синергетическим эффектом. Биметаллическая система $Ni-Rh$ была задействована в ходе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа (метан 54%, пропан 6% и вода 40%), где уже при $340\text{ }^{\circ}C$ происходит полная конверсия пропана.

Практическая значимость. Установление закономерностей между условиями синтеза обсуждаемых соединений и их составом является значимым вкладом 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 выше, чем у их монометаллических аналогов, что позволяет

задействовать их в значимых каталитических процессах, таких как фотоокисление СО и низкотемпературная паровая конверсия углеводородов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология и методы работы включают в себя:

- разработку методов синтеза координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами;
- выращивание монокристаллов обсуждаемых соединений для РСА;
- исследование реакционных смесей методом ЯМР для изучения превращений и определения состава комплексных форм в растворе;
- каталитические испытания продуктов термолита полученных комплексных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные методики синтеза новых координационных соединений палладия и родия в комбинации с 3d-металлами, содержащие в качестве лигандов воду и оксалат-ионы;
- строение и структурные характеристики полученных соединений;
- закономерности и особенности процессов термического разложения синтезированных соединений;
- способы получения высокодисперсных биметаллических порошков в системах М–Pd и М–Rh путем термолита в различных атмосферах.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность обсуждаемых результатов подтверждается различными физико-химическими методами, а также их согласованностью с данными других исследований. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, что свидетельствует об их значимости.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований 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 Паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 статьи – в российских журналах и 3 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

1. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Plyusnin 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.

2. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Коренев С.В. Вторичная координация в структурах оксалатопалладатов(II) цинка(II) и марганца(II) // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 760–767.

3. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю., Асанова Т.И., Козлов Д.В., Коренев С.В. Оксалатопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1371–1376.

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., Urukov 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. Hydrog. Energy. 2023. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.365

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Zadesenets, I. Garkul, P. Plusnin, I. Baidina, S. Korenev. Oxalato-palladates cobalt and nickel as precursors of nanoalloys: from thermal properties to supported catalysts // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017).

2. Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Коренев С.В. Oxalato-palladates of Co, Ni and Zn as precursors of nanoalloys: from thermal properties to supported catalysts // The Twentieth Annual Conference YUCOMAT (Херцег-Нови, Черногория, 2018).

3. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с благородными металлами как предшественники биметаллических систем // 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2018)

4. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с благородными металлами как предшественники биметаллических систем // 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2019)

5. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с благородными металлами как предшественники биметаллических систем // XX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019).

6. Коренев С.В., Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю. Координационные соединения благородных металлов, как предшественники металлических наноматериалов с функциональными свойствами // XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019).

7. Гаркуль И.А., Задесенец А.В. Оксалатные комплексы родия с благородными металлами как предшественники биметаллических систем // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021).

8. Задесенец А.В., Гаркуль И.А. Двойные оксалаты родия и палладия с поздними 3d-металлами // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

9. Гаркуль И.А., Задесенец А.В. Оксалатные комплексы родия с благородными металлами как предшественники биметаллических систем // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Гаркуля И.А. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Гаркуль И.А. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Гаркуль И.А. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой сплавов. Илья Александрович обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Гаркулем И.А., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Задесенец А.В., рецензент д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор Корнев С.В., к.х.н. Филатов Е.Ю., д.х.н. Конченко С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Гаркуля Ильи Александровича является законченным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза координационных соединений, содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определению их строения, а также изучению их термических свойств и каталитической активности продуктов термолиза.

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

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем**» ГАРКУЛЯ ИЛЬИ АЛЕКСАНДРОВИЧА 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 ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 42 человека. Результаты голосования «за» – 42 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 273 от 17 февраля 2023 г.

Председатель семинара
г.н.с. Лаборатории химии полиядерных
металл-органических соединений
д.х.н., доцент



Сергей Николаевич Конченко

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



Евгения Васильевна Макотченко