

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 022.004.02,
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
(Министерства науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 10 февраля 2021 года, протокол № 3

о присуждении Хуснурияловой Алие Фанусовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Хуснурияловой Алии Фанусовны «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в условиях электрохимического восстановления» по специальности 02.00.04 – Физическая химия, принята к защите 03 декабря 2020 года, протокол № 38, диссертационным советом Д 022.004.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Хуснуриялова Алиа Фанусовна**, 1993 года рождения, в 2016 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (КФУ) по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»; в период с 2016 год по 2020 год обучалась в очной аспирантуре КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич, главный научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

Луков Владимир Викторович, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону),

Николаевский Станислав Александрович, гражданин Российской Федерации, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории металл-органических координационных полимеров Артемьевым Александром Викторовичем и доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории спектроскопии неорганических соединений Басовой Тамарой Валерьевной, указала, что диссертация Хуснурияловой Алии Фанусовны «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в условиях электрохимического восстановления» является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. Полученные результаты представляют интерес в области физической химии, нанохимии и имеют ценность для разработки новых процессов селективного получения наноразмерных металлических частиц при электрохимическом воздействии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования диссертационной работы и областью научных интересов как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области физической и коллоидной химии, неорганической и координационной химии, электрохимии, химии полиядерных и металл-органических соединений и материалов.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- д.х.н., профессора Антипова А.Е. (Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева), *отзыв содержит вопросы и замечания, касающиеся методики проведения экспериментов по рентгеновскому рассеянию;*
- к.х.н. Биляченко А.Н. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), *отзыв содержит вопросы и замечания, касающиеся роли $N\text{Vi}_4\text{BF}_4$ в восстановительном процессе комплекса кобальта с 2,2'-бипиридиллом, а также различии форм полученных наночастиц кобальта и никеля в схожих условиях;*
- к.х.н. Вашурина А.С. (Ивановский государственный химико-технологический университет), *отзыв без замечаний;*
- д.х.н., профессора Корниенко В.Л. (Институт химии и химической технологии СО РАН), *отзыв содержит замечание, касающееся патентоспособности представленного нового и перспективного способа получения наноразмерных частиц кобальта и никеля;*
- к.х.н. Курмаза В.А. (Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка), *отзыв содержит вопрос о причине образования в случае кобальта цилиндрических частиц, а в случае никеля – сферических;*
- д.х.н., профессора Петросяна В.А. и к.фарм.н. Кокорекина В.А. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *отзыв содержит вопрос об осаждении наночастиц в ходе препаративного электролиза;*
- д.х.н. Турыгина В.В. (Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии), *отзыв содержит вопросы и*

замечания, касающиеся установления выхода наноразмерных частиц кобальта и никеля при их препаративном генерировании.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ (4 статьи в журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science). Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы по диссертации:

1. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2'-бипиридила / А.Ф. Хуснуриялова, А.В. Сухов, Г.Э. Бекмухамедов, Д.Г. Яхваров // Электрохимия – 2020. – Т. 56. – №. 4. – С. 317-324.
2. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Electrochimica Acta – 2018. – V. 260. – P. 324-329.
3. **Khusnuriyalova, A.F.** Tracking of the formation of binuclear nickel complexes of $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{PR}^1\text{R}^2)_2(\text{bpy})_4]\text{Br}_2$ type by ESI and MALDI mass spectrometry / A.F. Khusnuriyalova, V.M. Babaev, I.K. Rizvanov, K.E. Metlushka, V.A. Alfonsov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Polyhedron – 2017. – V. 127. – P. 302-306.
4. Yakhvarov, D.G. Electrochemical synthesis and properties of organonickel σ -complexes / D.G. Yakhvarov, **A.F. Khusnuriyalova**, O.G. Sinyashin // Organometallics – 2014. – V.33. – P. 4574-4589.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый способ генерирования наночастиц кобальта и никеля, основанный на реакциях диспропорционирования и лигандного

обмена восстановленных форм координационно ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов металла(II);

впервые методом электронного парамагнитного резонанса при использовании *in situ* ЭПР-спектроскопии осуществлён мониторинг процесса образования наночастиц кобальта и никеля в восстановительных условиях, который показал присутствие сигналов ферромагнитного резонанса, соответствующих наноразмерным частицам кобальта и никеля;

установлено, что электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии 2,2'-бипиридила (10-50 мол. %) приводит к образованию координационно ненасыщенных моноядерных комплексов и стабилизированных лигандом металлических наночастиц;

установлено, что дифенилфосфиновая кислота $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ способна замещать молекулы 2,2'-бипиридила в координационной сфере металла с образованием новых комплексов, содержащих анионные остатки и нейтральные молекулы кислоты, что блокирует образование наночастиц.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:

установлены природа интермедиатов и механизм процесса восстановления ионов и комплексов кобальта(II) и никеля(II), приводящего к образованию наночастиц на основе реакций диспропорционирования и лигандного обмена восстановленных форм координационно ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов металлов, что являются важной **теоретической основой** для создания новых экологически чистых процессов получения высокорекреационноспособных наночастиц и нанокатализаторов;

получены новые данные о зависимости влияния концентрации 2,2'-бипиридила на свойства восстановленных форм ионов металла. Установлено, что в присутствии 2,2'-бипиридила (10-50 мол. %) происходит образование координационно-ненасыщенных моноядерных комплексов в гомогенном состоянии;

выявлено, что арилфосфонистые кислоты $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где Ar = фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил, и дифенилфосфиновая кислота $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ способны образовывать би- и полиядерные комплексы с ионами кобальта и никеля в растворе в результате

протекающих сложных динамических процессов диспропорционирования и лигандного обмена.

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

разработан новый подход к генерированию наночастиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления бипиридилных комплексов ионов металла(II);

разработанный метод генерирования наночастиц кобальта и никеля при использовании электрохимического восстановления комплексных форм ионов металлов **представляет ценность** для практического применения в сфере технологий получения металлических наночастиц с заранее заданными размерами для создания новых каталитических систем, функциональных материалов, электронных и магнитных устройств;

научные результаты о механизмах и интермедиатах процесса образования металлических наночастиц, полученные посредством комбинирования метода электронного парамагнитного резонанса при использовании *in situ* ЭПР-спектроскопии (для исследования природы парамагнитных интермедиатов процесса) и метода малоуглового рентгеновского рассеяния (для анализа размеров и форм наночастиц) могут **послужить основой** для создания новых методов получения и идентификации металлических наночастиц с заранее заданными свойствами.

Оценка результатов исследования выявила: достоверность представленных исследований основывается на высоком методическом уровне проведения работы, использованием современного оборудования и подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением большого количества физико-химических и физических методов исследования. О признании информативности и значимости основных результатов работы научным сообществом также говорит публикация статей в рецензируемых журналах.

Личный вклад соискателя заключается в самостоятельном поиске, анализе и обобщении литературы по теме диссертации, участии в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов,

подготовке образцов, анализе полученных результатов, формулировке выводов, написании и оформлении научных статей. Диссертантом выполнен весь объём работ по проведению экспериментов методом циклической вольтамперометрии, препаративных электролизов, обработке экспериментальных данных, подготовке образцов и анализу результатов, полученных методами *in situ* ЭПР-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, масс-спектрометрии.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп.9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842).

На заседании 10 февраля 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Хуснурияловой А.Ф. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали за - 20, против - нет.

Председатель совета

академик РАН

Синяшин О.Г.

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

Торопчина А.В.

10.02.2021 г.