

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
на диссертацию Топчиян Полины Артемьевны  
«Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность»  
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия  
на соискание ученой степени кандидата химических наук.

На сегодняшний день металлы платиновой группы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе и активно используются в каталитических и фотокаталитических процессах. Соединения иридия в следствие низкой распространённости применяются реже, однако такие соединения находят применение в процессах, требующих высокой коррозионной и термической устойчивости (каталитическое и электрокаталитическое окисление воды), а также в процессах, требующих селективности (дегидрирующее окисление спиртов до карбонильных соединений). Поэтому разработка новых комплексных соединений иридия, которые могут быть применимы, как в качестве самостоятельных гомогенных катализаторов, так и предшественников для создания высокоэффективных каталитических систем безусловно является *актуальным* направлением, что не вызывает сомнений.

**Структура работы.** Диссертация Топчиян П.А. изложена на 143 страницах и имеет традиционную структуру: состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2) и обсуждения результатов (Глава 3), выводов по работе и списка литературы. Работа содержит 52 рисунка, 11 таблиц и 24 приложения, а библиографический список включает 181 источник.

**Во введении** соискателем подробно обоснована актуальность работы, сформулирована степень разработанности научного исследования, поставлены цель и задачи, отражена научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре** приведены получение и история исследований гексанитроиридатов, а также смешанолигандных нитрокомплексов иридия. Рассмотрены особенности получения и свойства нитроаквакомплексов и других металлов платиновой группы. Рассмотрено применение комплексов иридия в качестве гомогенных катализаторов и предшественников создания гетерогенных систем. Особое внимание уделено каталитической активности комплексов иридия при гомогенном катализе окисления воды, а также роли природы предшественника и способам получения иридий-содержащих гетерогенных каталитических систем. В целом, литературный обзор в достаточной степени дает представление о современном состоянии в данной области и подготавливает читателя к оценке полученных результатов.

В *экспериментальной части* описаны физико-химические методы исследования (ЯМР, СДО, ИК-спектроскопия, РФА, ТГА, ПЭМ ВР и т.д.) применяемые в работе, представлена вся необходимая информация о методиках синтеза иридий-содержащих комплексов и иридий-содержащих катализаторов. Представлена методика изотопного обмена атомов кислорода в аквалигандах комплекса *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], а также описаны методики проведения каталитических и фотокаталитических экспериментов.

Часть *результаты и обсуждение* представлена в виде шести разделов. Первый раздел посвящен синтезу комплексных солей M<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], где M = Na, K, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Во втором разделе рассматривается процесс приготовления гексанитроиридатов, обогащенных изотопом <sup>15</sup>N. В третьем разделе представлен синтез комплекса *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] путем гидролиза гексанитроиридатов щелочных металлов и аммония, в том числе, проведение гидролиза в гидротермальных условиях. Четвертый раздел посвящен изучению различных свойств *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] как в растворе, так и в виде твердого продукта. В пятом разделе рассматривается получение смешаннолигандных нитрокомплексов иридия. Шестой раздел посвящен исследованию комплекса *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] в качестве предшественника для гомо- и гетерогенных катализаторов окисления воды.

По теме диссертации было опубликовано 3 статьи в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, две из которых входят в Q1 и Q2 (SJR 2021). Результаты работы прошли апробацию и были представлены в 6 докладах на российских и международных конференциях. Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации и соответствуют специальности, по которой представлена работа.

*Достоверность результатов*, а также обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений поскольку подтверждаются большим объемом экспериментального материала, высокой методичностью и тщательной подготовкой эксперимента, критическим обсуждением полученных результатов и их сравнением с известными литературными данными.

Несомненным достоинством выполненной работы является разработка методики приготовления растворов комплекса *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], которые не содержат катионы щелочных металлов, изучение физико-химических свойств этого комплекса и исследование его применения, как в качестве предшественника для получения других иридий-содержащих комплексов, так и в качестве предшественника получения гетерогенных катализаторов фотокаталитического окисления воды, что вносит весомый вклад в *практическую значимость* работы.

Необходимо также отметить высокую *научную новизну и теоретическую значимость* полученных результатов. Соискатель впервые получил значительный массив

новых данных по исследованию процесса гидролиза комплексов  $M_3[Ir(NO_2)_6]$ , где  $M = Na, K, NH_4^+$ . Как отмечалось выше, была разработана экспрессная методика приготовления комплекса *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  при проведении гидролиза в кислой среде в условиях гидротермальной обработки. Для нитроаквакомплексов иридия соискателем показана возможность замещения аквалигандов на различные органические лиганды, при этом было синтезировано несколько новых комплексных соединений иридия. Показано использование комплекса *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  в качестве удобного предшественника для синтеза гетерогенных катализаторов, которые демонстрируют высокую активность в реакции окисления воды под действием источника видимого излучения.

Таким образом, в рецензируемой научно-квалифицированной работе содержится решение научных задач, связанных как с развитием синтеза новых комплексных соединений, так и созданием новых эффективных фотокаталитических систем полного фотокаталитического разложения воды на водород и кислород, имеющих значение для производства экологически чистых и возобновляемых источников энергии.

При общем положительном впечатлении о работе, к диссертации имеются следующие замечания:

1. В экспериментальной части, при описании каталитического эксперимента, не указана формула расчета TOF (turnover frequency). Размерность TOF соответствует размерности константы скорости первого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ ), в связи с чем появляется вопрос, проводилось ли отнесение скорости выделения кислорода к одному атому, активному центру или одну молю иридия?

2. При исследовании кривых выделения кислорода в гомогенной каталитической реакции показано, что при первичном тестировании каталитической активности выход по кислороду ниже, чем при последующих экспериментах, есть ли какие-то предположения с чем это может быть связано?

3. Приложение 22 содержит спектры поглощения и расчет ширины запрещенной зоны только для  $g-C_3N_4$  и  $Ir_{0.25}/g-C_3N_4\_air\_400$ , спектры остальных фотокатализаторов не приводятся. Также соискатель пишет, что уменьшение ширины запрещенной зоны для  $Ir_{0.25}/g-C_3N_4\_air\_400$  связано с более сильным взаимодействием частиц  $IrO_x$  с полупроводником  $g-C_3N_4$ , какой тип взаимодействия здесь имеется ввиду? Считаю, что спектр поглощения является одной из важных характеристик фотокаталитических систем, интересно было бы взглянуть как меняется спектр поглощения  $g-C_3N_4$  при увеличении содержания оксида иридия. Это дало бы информацию о влиянии полос поглощения оксида иридия на край полосы поглощения  $g-C_3N_4$  и, соответственно,

изменение ширины запрещенной зоны. Для оценки оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанной методом Таука, указывается значение с точностью до десятых или сотых эВ.

4. С чем был связан выбор температурной обработки катализаторов (400 °С), если такая обработка приводит к частичной деградации  $g-C_3N_4$ . Какая температура разложения у  $g-C_3N_4$ ?

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющее собой законченное научное исследование. В целом следует отметить, что материал излагается последовательно, и поэтому каждый вывод является логическим завершением определенной части работы. Таким образом, представленная диссертационная работа «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует паспорту специальности и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 20.03.2021), а ее автор Топчиян Полина Артемьевна, заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), научный сотрудник лаборатории новых материалов и перспективных технологий, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Фахрутдинова Елена Данияровна

«25» января 2023 г.

634050, пл. Новособорная 1, г.Томск, Россия,

[fakhrutdinovaed@gmail.com](mailto:fakhrutdinovaed@gmail.com)

Тел.: +7 (3822) 53-15-91

Я, Фахрутдинова Елена Данияровна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.086.01, и их дальнейшую обработку.

Фахрутдинова Елена Данияровна

Подпись Фахрутдиновой Е.Д. заверяю



Подпись удостоверяю  
ведущий документовед  
Андрienko И.В.