

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский технологический университет»



Н.И. Прокопов

января 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Топчиян Полины Артемьевны
«Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная
способность», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Металлы платиновой группы, золото, серебро и материалы на их основе находят большое практическое применение во всех областях современной промышленности, науки, техники. В полной мере этот неоспоримый факт относится к материалам на основе иридия, к которым следует отнести устойчивые к экстремальным условиям покрытия, электролюминесцентные источники света, гетерогенные и гомогенные катализаторы. Следует подчеркнуть, что исходными реагентами для получения материалов служат, как правило, содержащие галогенид (чаще всего хлорид)-ион. Их присутствие нередко негативно сказывается (например, вызывает коррозию изделий функционального назначения) на свойствах получаемых катализаторов и/или покрытий, или иных материалов, что обуславливает необходимость поиска иного стартового реагента. В качестве альтернативы галогенидным комплексам могут рассматриваться нитрокомплексы.

Поэтому, без сомнения, следует утверждать, что диссертационная работа П.А. Топчиан, посвященная выявлению особенностей гидролиза нитроиридатов(III), синтезу и идентификации продуктов гидролиза, а также применению комплексов иридия в качестве предшественников гомогенных и гетерогенных катализаторов различных практически важных процессов, выполнена на **актуальную** тему.

Научная новизна исследования заключается в получении систематических данных по гидролизу солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где $M = K^+, Na^+, NH_4^+$ и влиянию условий реакционного процесса на образующиеся продукты гидролиза. Показано, что замена катионов щелочных металлов на катион NH_4^+ в составе солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$ сопровождается значительным ускорением процесса замещения нитролигандов, в особенности при проведении гидролиза в гидротермальных условиях. Впервые выполнена оценка скорости обмена аквалигандов для соединения *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$, изучены термические свойства этого соединения при нагревании в окислительной и восстановительной атмосфере. Для нитроаквакомплексов иридия *цис*- $[Ir(H_2O)_2(NO_2)_4]^-$ и *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ выявлена возможность легкого замещения аквалигандов на органические N- и O-координированные лиганды, что позволило выделить ранее не описанные смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III).

На основе полученных в ходе исследования данных разработана методика синтеза высококонцентрированных растворов *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$, не содержащих примесей галогенид-ионов и щелочных металлов. Данная методика успешно применена для получения гетерогенных катализаторов «Ir»/g- C_3N_4 , проявляющих активность в реакции каталитического окисления воды под действием видимого света. Найдено, что применение *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ позволяет легко управлять не только химическим состоянием иридия на поверхности носителя, но и размером образующихся частиц (в зависимости от условий термической обработки).

При этом полученные диссертантом катализаторы $\text{IrO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ демонстрируют рекордные показатели в указанной каталитической реакции. Все это указывает на **практическую значимость** диссертации П.А. Топчиян.

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с использованием совокупности современных физико-химических методов, друг с другом и данными других исследователей.

Диссертационная работа Топчиян П.А. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы «Результаты и их обсуждение», в которой приведен основной массив экспериментальных данных с их обсуждением, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 181 релевантный источник. Она изложена на 143 страницах и содержит 52 рисунка, 11 таблиц и 24 приложения.

Во **введении** диссертантом обоснована актуальность диссертационного исследования, описано современное состояние и степень разработанности темы диссертации, определены цель и задачи исследования, описаны новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора, представлена информация об апробации работы и дано описание структуры диссертации.

Первая глава – это обзор литературы, состоящий из 2 частей. В первой – обобщены сведения о нитрокомплексах и акванитрокомплексах платиновых металлов, а также способах их получения. Подчеркнуто, что в случае иридия образование акванитрокомплексов изучено гораздо менее подробно, чем для других металлов. Во второй части описаны примеры практического применения соединений иридия для получения гомо- и гетерогенных катализаторов разложения и синтеза муравьиной кислоты и окисления воды до кислорода в присутствии жертвенных реагентов. В заключении обзора сделан вывод, что исследование процессов гидролиза

нитрокомплексов иридия(III) нуждается в детальном исследовании, причем не только с точки зрения получения новых фундаментальных знаний, но и для решения практических задач.

Во **второй главе** – экспериментальная часть – дано описание методик синтеза комплексных соединений, исследования кинетики изотопного обмена в системах $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] + \text{Na}^{15}\text{NO}_2$ и *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3] + \text{H}_2^{17}\text{O}$, методик каталитического тестирования полученных гомо- и гетерогенных катализаторов окисления воды. В этой же главе приведено описание методов исследования, приборов и инструментов, использованных в работе. В диссертации использованы спектральные методы (ИКС, ЭСП, СДО, ЯМР на ядрах ^1H , ^{15}N , ^{17}O , РФЭС), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия и др.).

Третья глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов, полученных в ходе выполнения работы. Она может быть дифференцирована на четыре блока. В первом блоке рассмотрено влияние температуры, времени, концентрации раствора, катиона и прочих условий на гидролиз гексанитроиридат(III)-иона. Показано, что процесс аквафикации ступенчатый, и – независимо от условий гидролиза – основным продуктом является соединение *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. Образование акванитрокомплексов из гексанитроиридатов(III) калия и натрия возможно преимущественно в кислой среде, и для завершения процесса даже в гидротермальных условиях требуется нагревание смеси более 1 ч. Во втором блоке рассмотрены свойства *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. Установлено, что данное соединение стабильно при длительном хранении в кислых и слабокислых растворах и в виде высушенного препарата, однако при подщелачивании растворов происходит депротонирование аквалигандов с последующим образованием полиядерных гидроксокомплексов. За счет сильного *транс*-влияния нитрогруппы скорость обмена аквалигандов существенно возрастает по сравнению с аквакомплексом иридия(III). Обнаружен важный факт, что *гран*-

$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в виде высушенного препарата при температурах порядка 250°C легко разлагается до металлического иридия и диоксида иридия в восстановительной и окислительной средах, соответственно. В третьем блоке описан ряд новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия, полученных с применением акванитрокомплексов иридия в качестве стартовых соединений. Все новые соединения охарактеризованы с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Среди них 4 соединения являются продуктами конденсации *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в кислой и щелочной средах, а еще 3 соединения – продуктами замещения и функционализации аква- и нитролигандов. Наконец, в четвертом блоке суммированы результаты исследования *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественника гомо- и гетерогенных катализаторов реакции окисления воды до кислорода. Наиболее важные и интересные результаты получены для гетерогенных катализаторов. Здесь показано, что термолабильность лигандов в составе предшественника позволяет регулировать химическую природу получаемых иридиевых частиц и их размер за счет изменения температуры и атмосферы реакционной среды при прокаливании прекатализаторов. Полученные таким образом гетерогенные фотокатализаторы $\text{Ir}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ демонстрируют высокие скорости генерации кислорода в пересчете на один атом иридия, сравнимые с гомогенными иридиевыми катализаторами.

В заключении диссертации сформулированы **выводы**, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

По диссертации П.А. Топчиян можно сделать несколько замечаний:

1. Формулировка цели работы не совсем удачна: целью не может быть исследование или изучение процессов, или реакций, или зависимостей. Это задачи, которые мы решаем для достижения

поставленной цели. А цель – установление особенностей, выявление возможности и т.п.

2. Излишне перегруженным информацией выглядит второй раздел литературного обзора, посвященный практическому применению нитроаквакомплексов иридия. Даже по объему он несколько превосходит первую часть, т.е. часть по синтезу и свойствам нитрокомплексов иридия. Подразделы 1.5.2 и 1.5.3 логичнее было объединить, тем более в них встречаются повторы.
3. На стр. 13 литературного обзора приведена схема аффинажа платиновых металлов (источник не указан), в описании которой есть неясности: в частности, не отмечено, что в нерастворимом остатке содержится AgCl ; Os(IV) образует нерастворимый и нереакционноспособный диоксид, а летучим является тетраоксид OsO_4 и т.д.
4. В разделе 3 многократно подчеркивается, что чистота полученных соединений подтверждена методом рентгенофазового анализа: это не совсем корректно, поскольку точность метода достигает 5%, иногда даже более.
5. При прочтении этого раздела возникает вопрос, как автор объясняет влияние катиона на положение полос в ИК-спектрах гексанитроиридат(III). Здесь же хочется обратить внимание на описание ЭСП раствора $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в растворе 0.1 М HClO_4 через 5 ч кипячения (рис. 13А), в котором присутствует «полоса при 260 нм». На наш взгляд, это скорее плечо, чем хорошо разрешенная полоса, предлагаемое отнесение которого/ой требует обоснования.
6. Несмотря на то, что целью работы являлся в том числе «синтез новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия», в выводах не показано, что цель достигнута, синтезированы и структурно охарактеризованы, по крайней мере, семь соединений.

7. По тексту диссертации встречается множество некорректных выражений, грамматических ошибок и опечаток. Например, «активное развитие было получено...» (стр. 6); «наличие координационных мест на атоме иридия» (стр. 28); «закисление среды растворов» (стр. 67).

Указанные замечания не снижают ценность работы, ее научную новизну и практическую значимость, не затрагивают основные положения диссертации и сделанные соискателем выводы.

Ее результаты целесообразно рекомендовать для ознакомления таким организациям, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Сибирский федеральный университет, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

Основное содержание диссертационной работы представлено и апробировано на 6 российских и международных конференциях и опубликовано в 3 статьях в международных рецензируемых изданиях, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ.

Результаты диссертационной работы П.А. Топчиан соответствуют пунктам 1, 2, 5 и 7 паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия (п. 1 – Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 2 – Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; п. 5 – Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; п. 7 – Процессы комплексообразования и реакционная

способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов).

На основании вышеизложенного следует заключить, что диссертационная работа Топчиян П.А. «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи по синтезу нитрокомплексов иридия, их строению, реакционной способности, исследованию продуктов акватации, 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 «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 20.03.2021), и ее автор, Топчиян Полина Артемьевна, заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Топчиян Полины Артемьевны «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность» обсужден и утверждён на заседании кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова (протокол заседания № 7 от 10 января 2023 года).

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, профессор кафедры химии и технологии редких
элементов им. К.А. Большакова
ФБГОУ «МИРЭА-Российский
технологический университет»

Буслаева Татьяна Максимовна

«25» января 2023 г.

119451, г. Москва, Пр. Вернадского, 78

Тел. +7(499)215-6565, д. 2-59.

E-mail: buslaevatm@mail.ru

Я, Буслаева Татьяна Максимовна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.086.01, и их дальнейшую обработку.

Буслаева Татьяна Максимовна

Подпись Буслаевой Т.М. заверяю

Подпись Буслаевой Т.М. заверяю

Первый проректор



Прокопов Н.И.