

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 ТОПЧИЯН ПОЛИНЫ АРТЕМЬЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 15 февраля 2023 года № 3

О присуждении Топчиян Полине Артемьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 14.12.2022 г. (протокол заседания № 22) 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 Топчиян Полина Артемьевна, 25 августа 1996 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки магистратуры 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Топчиян Полина Артемьевна обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. С 04 декабря 2020 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 Васильченко Данила Борисович, старший научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Белоусов Олег Владиславович, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории гидromеталлургических процессов;

Фахрутдинова Елена Данияровна, кандидат химических наук, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», научный сотрудник Лаборатории новых материалов и перспективных технологий;
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Прокоповым Николаем Ивановичем, доктором химических наук, первым проректором, составленным доктором химических наук Буслаевой Татьяной Максимовной, указала, что диссертационная работа П.А. Топчиян на тему «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность», 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 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, предъявленным 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, Топчиян Полина Артемьевна, заслуживает присуждения ученой 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 утвержден на заседании кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова (протокол заседания № 7 от 10 января 2023 года).

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе 9 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. 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 68 стр. (7,9 печ. л.), личный вклад автора – 4,2 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korolkov I., Sheven D., Berdyugin S., Korenev S. New heteroleptic iridium(III) nitro complexes derived from *fac*-[Ir(NO₂)₃(H₂O)₃] // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1182. P. 100–108.
2. Топчиян П.А., Васильченко Д.Б., Ткачев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Шевень Д.Г., Корнев С.В. Смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III) с фенантролином // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. №4. С. 666–672.
3. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. Highly Active Visible Light-Promoted Ir/g-C₃N₄ Photocatalysts for the Water Oxidation Reaction Prepared from a Halogen-Free Iridium Precursor // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 14. № 31. P. 35600–35612.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные, два – с вопросами и замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н., профессора Лосева Владимира Николаевича**, старшего научного сотрудника ФГАОУ ВО «Сибирский

федеральный университет»; **к.т.н. Ильяшевича Виктора Дмитриевича**, ведущего научного сотрудника НТЦ ОАО «Красцветмет»; **д.х.н., профессора Козловой Екатерины Александровны**, ведущего научного сотрудника ФИЦ ИК СО РАН; **д.ф.-м.н. Глебова Евгения Михайловича**, ведущего научного сотрудника ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН; **д.х.н., доцента Книжалова Михаила Андреевича**, доцента ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Основные замечания касаются формы представления полученных результатов, также имеется несколько уточняющих вопросов касающихся возможности замещения аквалигандов на растворитель, стабильности возможности регенерации полученных катализаторов, и причин выбора определенной длины волны для облучения фотокатализаторов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Топчиян Полины Артемьевны **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 и химической технологии, а также в области катализа, в частности, процессов каталитического разложения воды, 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:

впервые получены систематические данные об аквакации солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где $M = K^+$, Na^+ , NH_4^+ и влиянии условий реакционного процесса (температура реакции, кислотность среды, тип катиона в составе соединения) на ход процесса гидролиза и образующиеся продукты;

описаны процессы изотопного обмена в системах $Na_3[Ir(NO_2)_6] - Na^{15}NO_2$ и *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] - H_2^{17}O$;

впервые получены семь смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) с применением акванитрокомплексов иридия(III) в качестве предшественников;

установлены кристаллические структуры смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;

разработаны катализаторы «Ir/g-C₃N₄» на основе *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$, которые успешно протестированы в реакции каталитического окисления воды, активируемой под действием видимого света;

показано, что разложение *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ на поверхности носителя при температуре менее 500 °С в контролируемой атмосфере позволяет легко управлять не только химическим состоянием иридия, но и размером получаемых частиц в образующихся материалах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о влиянии кислотности среды, температуры и продолжительности нагревания на гидролиз нитрокомплексов иридия(III) в водных растворах;

установлено, что аквалиганды в составе акванитрокомплексов иридия могут легко подвергаться замещению на органические N- и O-донорные лиганды; получен ряд новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III);

оценены константы скорости для процессов изотопного обмена в системах $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] - \text{Na}^{15}\text{NO}_2$ и *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3] - \text{H}_2^{17}\text{O}$.

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

разработана простая экспрессная методика получения высококонцентрированных по иридию растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, не содержащих примесей галогенид-ионов или катионов щелочных металлов;

показано, что *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ демонстрирует высокую стабильность не только в кислых водных растворах, но и в твердом состоянии при длительном хранении;

установлено, что растворы *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, полученные по оптимизированной методике, могут быть успешно применены как для получения целого ряда новых координационных соединений иридия, так и для изготовления иридий-содержащих катализаторов;

показано, что термическим разложением *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ может быть легко преобразован как в частицы металлического иридия, так и оксида иридия при температурах прокаливания более низких, чем в случае хлор-содержащих предшественников иридия;

разработаны новые высокоэффективные катализаторы окисления воды до кислорода под действием видимого света, получаемые из *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$.

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 исследований процессов гидролиза нитроиридатов щелочных металлов и аммония, разработке методики приготовления растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, в синтезе всех описанных в работе смешаннолигандных комплексов иридия и выращивании их монокристаллов; подготовке всех образцов для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии и других спектральных методов. Также автором работы разработаны методики нанесения *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ на поверхность носителей и подобраны условия для приготовления нанесенных иридий-содержащих катализаторов, проведена часть экспериментов по изучению каталитической активности полученных катализаторов. Автор работы участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертации совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не было указано, с чем связаны наблюдаемые изменения цвета растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в ходе их тестирования в реакции каталитического окисления воды в присутствии периодата натрия; также в докладе не были отмечены результаты, посвященные получению нитрокомплексов иридия с фенантролином и указанные в самой диссертационной работе.

Соискатель Топчиян П.А. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что наблюдаемые изменения цвета раствора комплекса иридия, скорее всего, связаны с образованием в ходе каталитического цикла комплексов иридия(IV), также было приведено описание продуктов взаимодействия *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ и *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]^-$ с 1,10-фенантролином.

На заседании 15 февраля 2023 г., протокол № 3, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование гидролиза нитрокомплексов иридия, а также реакционной способности акванитрокомплексов иридия и возможности их практического применения, вносящее существенный вклад в развитие координационной химии иридия, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых смешаннолигандных комплексов иридия и иридий-содержащих материалов, присудить Топчиян Полине Артемьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 8 (восемь) 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).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

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

Потапов Андрей Сергеевич

15 февраля 2023 г.



Подпись
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
ФЕДИНА В.П.,
ПОТАПОВА А.С.
О.А. ГЕРАСЬКО
ИНХ СО РАН
15 02 2023