

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук  
**Топчиян Полины Артемьевны** «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и  
реакционная способность»  
по специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, доцента **Костина Геннадия Александровича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича**, доктора химических наук, профессора **Коренева Сергея Васильевича** и в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Топчиян Полины Артемьевны** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

- 1 Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
- 2 Диссертация на тему «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, к защите по которой представлена работа.
- 3 Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 3 статьях, опубликованных Топчиян Полиной Артемьевной в международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 6 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
- 4 Оригинальность текста диссертации составляет около 96 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.
- 5 В диссертации проведено детальное изучение процесса гидролиза солей  $M_3[Ir(NO_2)_6]$ , где  $M = Na^+, K^+, NH_4^+$  в температурном диапазоне 100-140 °С. Показано, что данный процесс приводит к последовательному замещению нитролигандов с образованием растворов нитроаквакомплексов  $[Ir(H_2O)_n(NO_2)_{6-n}]^{n-3}$  ( $n = 1-3$ ), а молекулярный комплекс *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  является доминирующей формой иридия в растворах при длительном

нагревании смесей. Показано, что в получаемых растворах могут также присутствовать полиядерные нитроаквакомплексы иридия и продукты координации кислотных остатков к нитроаквакомплексам иридия, при этом состав продуктов гидролиза зависит от природы катиона в составе соли  $M_3[Ir(NO_2)_6]$ , температуры и продолжительности нагревания, кислотности среды и типа используемой кислоты.

На основе полученных данных о гидролизе солей  $M_3[Ir(NO_2)_6]$  разработана экспрессная методика приготовления растворов *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ , не содержащих катионов щелочных металлов, заключающаяся в гидротермальном растворении соли  $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$  в разбавленном растворе азотной кислоты в течение 1 часа при температуре 120 °С.

На примере соединений *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  и *цис*- $[Ir(H_2O)_2(NO_2)_4]$  показано, что сильное *транс*-влияние нитролигандов способствует лабильности координированных молекул воды. С применением этих двух соединений в качестве стартовых реагентов синтезировано 7 новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия. В случае *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  показано, образование смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) возможно как за счет замены лабильных аквалигандов, так и за счет частичной модификации нитролигандов, кроме того, установлено, что в сильноокислой и сильнощелочной средах протекает конденсация *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  с образованием полиядерных комплексов иридия. Также произведена оценка константы скорости обмена аквалигандов в соединении *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  и показано, что данное значение значительно превышает наблюдаемое для аквакомплекса иридия  $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$

Для соединения *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  изучены термические свойства. Показано, что разложение в окислительной атмосфере приводит к образованию частиц  $IrO_2$ , а в восстановительной – к образованию металлического иридия. В обоих случаях температуры разложения не превышают 250 °С. Таким образом, ввиду низких температур разложения тринитротриаквакомплекса иридия и хорошей растворимости этого соединения в воде и ряде органических растворителей сделан вывод, что растворы *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ , приготовленные по оптимизированной методике и не содержащие примесей других ионов могут быть использованы в качестве удобного предшественника при получении гетерогенных катализаторов и других иридийсодержащих материалов.

Возможность практического применения растворов *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$  продемонстрировано на примере гетерогенной каталитической системы  $Ir/g-C_3N_4$  окисления воды до кислорода. Было показано, что варьирование реакционной атмосферы и температуры прокаливания (200-400 °С) позволяет регулировать как размер нанесенных частиц, так и химическое состояние иридия. Полученные в результате катализаторы демонстрируют высокую активность в реакции окисления воды. В пересчете на один атом иридия активность катализаторов  $Ir/g-C_3N_4$  значительно превосходит наблюдаемую для известных гетерогенных катализаторов и сопоставима с наиболее эффективными гомогенными катализаторами, описанными в литературе.

**Комиссия рекомендует:**

1 Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Топчиян Полины Артемьевны** «Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность».



2. Утвердить официальными оппонентами:

– Белоусова Олега Владиславовича, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории гидрометаллургических процессов, «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 (ИХХТ СО РАН) – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН».

– Фахрутдинову Елену Данияровна, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории новых материалов и перспективных технологий, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».**

д.х.н., доцент Костин Геннадий Александрович

д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

д.х.н., профессор Коренев Сергей Васильевич

Подпись Костин Г. А., Соколова М. И., Коренева С. В.  
заверяю Горюхова С. А.  
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН  
"12" 12 2022 г.

