

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Терёшиной Татьяны Александровны
«Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия:
синтез, строение и свойства»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки»

Диметилсульфоксидные комплексы – относительно легко синтезируемые координационные соединения благородных и неблагородных металлов, хорошо зарекомендовавшие себя как эффективные катализаторы промышленно важных процессов, перспективные противоопухолевые препараты и их прекурсоры. Несмотря на прикладную известность, фундаментальная составляющая в разрезе синтез-строение-свойства таких комплексов изучена недостаточно и вследствие этого представленные в работе синтез хлоридодиметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия и изучение их строения и свойств – актуальное направление исследований.

В диссертации разработаны методики синтеза шести хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV), охарактеризованных современными физическими методами: спектроскопией ИК и ЭСП, методами ЭПР, ПМР, ТГА, РФА и РСА. Детальное спектроскопическое исследование позволило установить, что в ацетоне из $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) образуются моносолеватные комплексы $[M^{IV}Cl_5(Me_2CO)]^-$, тогда как в ДМСО наблюдается восстановление Ir(IV) до Ir(III). Поэтому разработанные методики синтеза $[H(dmsO)_2][MCl_5(dmsO-kO)]$ ($M = Os, Ir$) базируются на «ацетоновой методике синтеза». Комплекс осмия устойчив в растворах, из $[Ir^{IV}Cl_5(dmsO-kO)]^-$ в воде образуется $[Ir^{III}Cl_5(dmsO)(H_2O)]^{2-}$, в ДМСО – *trans*- $[Ir^{III}Cl_4(dmsO-kS)_2]^-$. Каталитическая активность ряда полученных диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия апробирована в реакциях окисления и гидросилилирования.

Работа Терёшиной Т.А. представляет собой законченное исследование. Основные результаты работы опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также в 5 тезисах докладов международных конференций. Работа Терёшиной Т.А. вносит существенный вклад в химию диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия.

Содержание автореферата соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки». Соискателем были выполнены исследования по пунктам: 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.7 процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

При прочтении автореферата вопросов и существенных замечаний не возникает.

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН, протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а ее автор, Терёшина Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки».

Заведующий кафедрой химической технологии полимеров
кандидат химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений),
доцент

09.12.2024

Димитрий Андреевич де Векки

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр-т, д. 24-26/49, лит. А
тел.: +7 (812) 494-92-45, факс: +7 (812) 494-92-03, e-mail: office@spbti.ru

Подпись *де Векки Д. А.*
Начальник отдела *Терёшина Т. А.*



Терёшина Т. А.
Терёшина

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Терёшиной Татьяны Александровны
**«Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез,
строение и свойства»**,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки»

Диметилсульфоксидные комплексы платиновых металлов представляют значительный интерес, поскольку они проявляют каталитическую активность и перспективны в качестве противоопухолевых препаратов и их прекурсоров. Однако такие соединения весьма мало изучены, а для некоторых степеней окисления осмия и иридия не описаны совсем. Важными составляющими прикладной химии являются синтез, определение строения и изучение свойств комплексов осмия и иридия, поскольку исследования в этой области позволят создавать новые высокоэффективные катализаторы и биологически активные соединения.

Важно отметить, что цель работы и поставленные в ее рамках конкретные задачи решены полностью. В работе впервые проведено систематическое исследование поведения $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) в ряде органических растворителей и найдены подходы к синтезу хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV). Разработаны методики синтеза 6 координационных соединений осмия и иридия, охарактеризованных различными современными физическими методами. Было установлено, что осмий(IV) сохраняет свою степень окисления, а комплексы иридия(IV) легко восстанавливаются до иридия(III). Важно отметить, что диссертантом были выделены и идентифицированы методом РСА 13 новых соединений и новые полиморфные модификации соединений осмия и иридия. Показана обратимая транс-цис изомеризация комплекса иридия(III) $K[IrCl_4(dms)_2]$ в диметилсульфоксидном растворе. Также в работе установлена каталитическая активность ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия в реакции гидросилилирования, а $[OsCl_4(dms)_2]$ в реакции окисления алифатических и арилаллифатических спиртов. Кроме того, в работе получены фундаментальные данные о методах синтеза ряда хлоридодиметилсульфоксидных координационных соединений осмия и иридия, об их строении и кристаллической структуре, состоянии в растворах, термических и каталитических свойствах.

Основные результаты работы опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в 5 тезисах докладов международных конференций.

Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки».

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи по синтезу новых комплексных соединений металлов платиновой группы, имеющей значение для развития таких отраслей знаний, как химия координационных соединений и неорганическая химия.

Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН, протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а ее автор, Терёшина Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки».

Коноплев Виталий Евгеньевич,
кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений)
доцент кафедры материаловедения и технологии машиностроения
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А.Тимирязева»
Адрес: 127434, г. Москва, ул. Тимирязевская, д. 49
Интернет сайт организации: www.timacad.ru
Email: konoplev@rgau-msha.ru
раб. тел.: (499) 976-14-38

«28» ноября 2024 г.

Место печати


Подпись

Подпись Коноплева В.Е. заверяю



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Терёшиной Татьяна Александровны
**«Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия:
синтез, строение и свойства»,**

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности «1.4.1. Неорганическая химия».

В современном мире химия платиновых металлов, несмотря на их высокую себестоимость, развивается весьма интенсивно в связи с широкой сферой их практического применения. Развитие подходов к получению комплексных соединений с различными органическими лигандами является весьма актуальной задачей, поскольку это позволяет создавать новые координационные соединения, обладающие широким спектром каталитической активности. В частности, комплексы платиновых металлов в сочетании с диметилсульфоксидом (ДМСО), проявляют не только каталитическую, но и биологическую активность, что, несомненно, подчеркивает важность проводимых автором исследований.

Выбор ДМСО при проведении исследования реакции комплексообразования для осмия и иридия в работе не случаен, поскольку данный амбидентантный лиганд может координироваться различными способами, а также обладает способностью стабилизировать низкие степени окисления. И если химия осмиевых комплексов с ДМСО пусть не широко, но все же изучалась ранее, то для соединений с иридием такой информации в литературе нет. Таким образом, автор в ходе выполнения диссертационной работы, расширяет знания в области координационных соединений платиновых металлов (осмия и иридия) с ДМСО, что, безусловно, также подчеркивает важность и актуальность проведенных исследований.

В представленной диссертационной работе следует отметить значительный объем проделанной автором экспериментальной работы: подготовка и очистка используемых при синтезах реактивов и реагентов; синтез широкого ряда комплексных соединений осмия и иридия (13 новых соединений и новые полиморфные модификации), которые охарактеризованы путем комплексного изучения их рядом физических и физико-химических методов анализа; исследование поведения полученных комплексов в органических растворителях и водных растворах; проведение каталитических исследований некоторых полученных комплексов в каталитических реакциях гидросилилирования и окисления алифатических и ариалифатических спиртов; интерпретация полученных экспериментальных данных.

Текст автореферата отражает структуру диссертационной работы, поскольку в нем содержатся все обязательные элементы, а также представлены результаты исследования и их обсуждения.

Поставленные цели исследования соискателем достигнуты, задачи – решены. Достоверность научных результатов и выводов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (электронная абсорбционная спектроскопия, ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектроскопия, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы), воспроизводимостью и корреляцией полученных данных с литературными, а также опубликованием по результатам исследований публикаций в

рецензируемых научных изданиях. Учитывая общее количество научных работ (9 публикаций), в том числе 4 научные статьи, опубликованные в зарубежных и российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, степень апробации материалов не вызывает сомнений.

В ходе ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. Чем обусловлено, что комплекс $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ исследовался в реакции окисления алифатических и арилалифатических спиртов? Исследовались ли другие соединения осмия и иридия в этих каталитических процессах?
2. При проведении термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха у Вас без сомнения имеют место окислительные процессы. Пробовали ли Вы осуществлять аналогичные исследования, но в атмосфере азота, чтобы посмотреть, как будет происходить разрушение полученных соединений без доступа окислителя?

Представленные замечания носят дискуссионный характер и не уменьшают ценности проведенного диссертационного исследования. Таким образом, по актуальности, новизне, научной значимости, достоверности полученных результатов и объему проведенных исследований диссертационная работа **соответствует требованиям**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «1.4.1. Неорганическая химия», **согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г.**, а ее автор, Терёшина Татьяна Александровна, **заслуживает присуждения** учёной степени кандидата химической наук по специальности «1.4.1. Неорганическая химия».

Согласен на обработку персональных данных.

Бабенко Илья Аркадьевич

05.12.2024

Кандидат химических наук (1.4.14. – Кинетика и катализ)

Эксперт по научной работе

Общество с ограниченной ответственностью «ИНК-Литий» (ООО «ИНК-Литий»)

664007, г. Иркутск, ул. Декабрьских событий, д. 29, помещ. 401

Телефон: +7-983-443-48-79, e-mail: babenko_ia@irkutskoil.ru

Подпись эксперта по научной работе

И.А. Бабенко удостоверяю:



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Терёшиной Татьяны Александровны
«ХЛОРИДОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ И ИРИДИЯ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Координационная химия благородных металлов – активно развивающееся научное направление, что обусловлено как фундаментальным интересом, так и широкой сферой применения соответствующих комплексов, включая медицину, катализ, получение функциональных наноматериалов и др. Диссертационная работа Татьяны Александровны Терёшиной выполнена в сравнительно малоизученной области этого направления и посвящена синтезу и исследованию строения, реакционной способности и некоторых практически важных свойств хлоридодиметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия. Таким образом, **актуальность и научная новизна** работы не вызывают сомнений.

Достоверность полученных результатов обусловлена набором используемых физико-химических методов анализа (например, исследования электронных спектров поглощения дополняются/верифицируются данными ЭПР и/или ЯМР), согласованием данных внутри работы и с ранее опубликованными результатами. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, причем отдельное восхищение вызывает объем исследований поведения комплексов в растворах, проведенных соискателем лично: варьирование растворителей, концентраций, температуры и времени (вплоть до 4 лет!). Это позволило не только впервые систематически изучить состояние подобных комплексов в растворах, но и разработать оригинальный подход к внедрению dmsо в координационную сферу Ir(IV), а далее уловить интересные превращения, например обратимую *транс-цис* изомеризацию $K[IrCl_4(dmsо)_2]$ в диметилсульфоксидном растворе. К другим достоинствам работы, несомненно, относятся детальные термо- и кристаллохимические исследования (более 10 новых структур), которые включают несколько значимых находок, например, первые данные по кристаллическим структурам хлоридодиметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) и иридия(IV), по реализации скрещенной конформации в *транс*- $[OsCl_4(dms)_2]$ (dms = диметилсульфид). Необходимо подчеркнуть, что ряд полученных комплексов проявили каталитическую активность в реакциях гидросилирования или окисления спиртов, что, в совокупности с новыми подходами в области препаративной неорганической химии, обеспечивает **практическую значимость** полученных результатов. Таким образом, в рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи развития химии хлоридодиметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) и иридия(IV) и (III), имеющей значение для развития представлений о координационной химии благородных металлов, и открывающей новые перспективы для дальнейших работ в данном направлении.

Вместе с тем, по тексту автореферата возникает несколько вопросов и замечаний:

1) Является ли отмеченное поведение $[H(dmsо)_2]_2[M^{IV}Cl_6]$ (M = Os, Ir) зависимым от pH соответствующих водных растворов, и насколько это соотносится с особенностями окислительно-восстановительных потенциалов?

2) Для лучшего восприятия особенностей поведения комплексов в растворах и при нагревании, представляется более наглядным использовать схемы соответствующих превращений.

3) Не хватает некоторых количественных данных, в частности, по выходам полученных комплексов и каталитических свойствам (в т.ч., в сравнении с «базовыми» литературными системами).

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки работы (вероятно, указанные сведения приведены в диссертационной работе) и не ставят под сомнения положения, выносимые на защиту, а также выводы исследования.

На основании вышесказанного считаю, что работа «ХЛОРИДОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ И ИРИДИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки», согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Терёшина Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Согласна на обработку персональных данных.

Викулова Евгения Сергеевна

04.12.2024

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия)
старший научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Телефон: +7 (903) 938 0089; e-mail: vikulova@niic.nsc.ru



Подпись ЗАВЕРЯЮ
Уч. секретарь ИНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"04" 12 2024