

ОТЗЫВ

официального оппонента Ерёменко Игоря Леонидовича на диссертацию Терёшиной Татьяны Александровны «Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез, строение и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, химические науки

Комплексные соединения редких платиновых металлов, например, осмия и иридия, представляют значительный интерес и как объекты изучения для координационной и структурной химии, и как прекурсоры различных материалов с практически полезными свойствами для электроники, и как катализаторы различных химических реакций или прекурсоры таковых. В то же время, изучаются эти соединения относительно небольшим числом исследовательских групп как в нашей стране, так и за рубежом. Очевидно, это связано не только с большой стоимостью проведения указанных исследований, но с их особой сложностью. Даже состояние в растворах прекурсоров для синтеза комплексных соединений может быть чрезвычайно нетривиальным, а направленное получение комплексных соединений с желаемой структурой представляет огромные трудности. Научные школы, способные решать указанные задачи, создаются десятилетиями. Поэтому новые исследовательские работы в области химии редких платиновых металлов представляют значительный интерес.

Актуальность диссертационной работы Терёшиной Т.А. обусловлена систематическим изучением подходов к синтезу галогенидодиметилсульфоксидных комплексных соединений осмия и иридия, исследованием их кристаллической структуры, стабильности и превращений в растворах, их термической устойчивости, механизмов разложения и каталитической активности в реакциях гидросилилирования и окисления.

Диссертация Терёшиной Т.А. изложена на 157 страницах и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, раздел обсуждения

результатов, раздел выводов и список литературы из внушительных 279 библиографических записей.

Обзор литературы состоит из пяти частей. В первых двух разделах описаны галогенидные комплексные соединения иридия и осмия. Уделено внимание методом получения этих соединений, пространственному строению этих соединений, спектральным и магнитным свойствам, а также состоянию в водных растворах, растворах кислот и органических растворителях. В третьем разделе приведена общая характеристика молекулы диметилсульфоксида как лиганда. В четвертом и пятом разделах приведены известные из литературы данные о комплексах соответственно иридия и осмия с диметилсульфоксидом. Обсуждены синтез этих соединений, их строение, состояние в растворенном виде и химические превращения комплексов осмия, в которых происходит дезоксигенирование диметилсульфоксидного лиганда с образованием диметилсульфидных комплексов.

Экспериментальная часть диссертации включает в себя описание использованных в работе исходных веществ и методы их получения, затем краткое описание синтеза веществ, данные элементного анализа на осмий, данные ЯМР, ИК и ЭСП, иногда данные рентгеновской порошковой дифракции в сравнении с расчетными данными для монокристаллов. Приведена информация об использованных методах и приборах для проведения различных физико-химических исследований.

Обсуждение результатов включает в себя представление результатов проведенных в работе химических синтезов, определенных физико-химических характеристик полученных веществ, данные по кристаллическому и молекулярному строению изученных соединений, результаты изучения состояния полученных соединений в растворах. Приведены результаты исследований по термическому разложению комплексов осмия с диметилсульфоксидными лигандами, изучены продукты разложения –

хлоридодиметилсульфидные комплексы осмия – и их состояние в растворах. Описаны результаты изучения каталитической активности синтезированных диссертантом комплексов иридия и осмия в реакциях гидросилилирования и окисления ненасыщенных органических субстратов.

Рассматриваемая диссертационная работа представляет собой обстоятельно проведенное детальное научное исследование. В рамках работы предполагалось внести вклад в химию диметилсульфоксидных комплексов осмия и особенно иридия. Исходя из этого, был проведен анализ литературы по предполагаемым предшественникам указанных соединений (а именно, галогенидным комплексам указанных металлов) и ранее описанным соединениям иридия и осмия, содержащим диметилсульфоксид в качестве O- или S-лиганда. Определены наиболее перспективные направления исследований. Проведено получение 13 новых охарактеризованных методом РСА комплексных соединений. Найдены условия гладкого получения значительного числа новых соединений, в том числе первых комплексов склонного к восстановлению четырехвалентного иридия, содержащих в качестве лиганда ДМСО – а именно, соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. Продемонстрирована возможность обратимой транс-цис изомеризация комплекса иридия(III) $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ в диметилсульфоксидном растворе. Приведены данные по каталитической активности синтезированных комплексов осмия и иридия, подтверждена возможность использования соединений иридия и осмия в качестве катализаторов присоединения триэтилсилана к пропаргиловому спирту. Выбор структуры катализатора позволяет изменять селективность α - и β -присоединения триэтилсилана. Продемонстрирована также каталитическая активность диметилсульфидных комплексов осмия в реакциях окисления вторичных спиртов трет-бутилгидропероксидом.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоят, во-первых, в детальном изучении взаимодействия $H_2[MCl_6]$ ($M = Os, Ir$) с диметилсульфоксидом в различных водных и органических средах и определении подходов к направленному синтезу диметилсульфоксидных комплексов этих платиновых металлов. В рамках работы созданы методики химического синтеза 6 новых металлокомплексов и впервые охарактеризованы методом РСА 13 новых соединений и полиморфных модификаций уже известных соединений. Впервые структурно охарактеризованы хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия(IV) и иридия(IV) состава $[H(dmsO)_2][MCl_5(dmsO-kO)]$ ($M = Os, Ir$). Впервые продемонстрирована каталитическая активность диметилсульфидных комплексов осмия в реакции окисления спиртов гидропероксидами.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке новых методов синтеза комплексных соединений осмия и иридия и получении ряда новых соединений, которые могут представлять практический интерес для синтеза других, более сложных соединений этих металлов путем последующего замещения хлоридных или диметилсульфоксидных лигандов на дополнительные лиганды, или непосредственно в качестве гомогенных катализаторов или прекурсоров нанесенных катализаторов.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается проведением диссертационного исследования на высоком методологическом уровне, использованием современных теоретических представлений при интерпретации результатов, а также широким и квалифицированным применением большого количества разнообразных и современных физико-химических методов анализа.

Работа прошла необходимую *апробацию*, её результаты доложены на трех международных конференциях, по материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в российских и международных научных журналах из списка ВАК/РУДН/МБЦ и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также пять тезисов докладов.

По диссертации можно сделать следующие *замечания*.

Работа в целом написана хорошим научным языком и несмотря на наличие мелких стилистических недочетов легко и с интересом читается. Тем не менее, ввиду большого объема работы и значительного числа описываемых соединений стоило бы ввести какие-то дополнительные обозначения (например, цифровые) для исследуемых в работе соединений, так как их трудно отслеживать по ходу чтения.

В экспериментальной части работы при описании данных спектроскопии ЯМР не указаны используемые растворители. Читателю приходится восстанавливать использованный растворитель по перечню сигналов, и не всегда это можно сделать однозначно. Кроме того, принято указывать, является ли тот или иной сигнал сигналом свободного или координированного ДМСО. Часть ЯМР-спектров приведена в дейтерохлороформе, в то же время этот растворитель не указан в списке использованных.

Желательно при характеристике вновь полученных соединений использовать и органический микроанализ, а не только анализы на содержание осмия. Синтезированные соединения иридия химическим анализом не охарактеризованы в принципе.

Методики синтеза соединений приведены слишком лаконично и не позволили бы воспроизвести описанные синтезы без повторного подбора условий проведения процессов. Значительная часть методик основана на

длительном нагревании (кипячении) при поддержании уровня растворителя или на термической обработке с целью удаления летучих веществ. Представляется очевидным, что такие процессы будут сильно зависеть от формы и размера использованных реакционных сосудов, а она не упомянута в методиках.

Вызывает удивление использование для обнаружения источника примесного элемента натрия именно метода рентгенофлуоресцентного анализа, малочувствительного при определении легких элементов.

Большим достижением диссертанта является примененный им подход к получению диметилсульфоксидных комплексов, основанный на предварительном сольволизе гексахлорокислот иридия и осмия в ацетоновом растворе, впоследствии позволяющем осуществить гладкое введение ДМСО во внутреннюю сферу комплекса. Однако, приписанное на основе электронных спектров поглощения и отчасти спектров ЭПР отнесение формы металлов в растворе как $[MCl_5(Me_2CO)]^-$ представляется дискуссионным. Сам диссертант утверждает (стр. 93), что спектры поглощения ионов $[IrCl_5S]^-$ ($S = H_2O, MeOH$) похожи на наблюдаемые в ацетоновых растворах. Используемые ацетоновые растворы содержат значительное количество влаги, как исходно содержащейся в растворителе и привнесенной из воздуха, так и в составе использованных гексагалогенокислот. Возможно ли, что в ацетоновом растворе быстро и селективно происходит внедрение одной молекулы воды во внутреннюю сферу комплексов? Оппонент предполагает, что с помощью дополнительных экспериментальных методов (например, электрораспылительная масс-спектрометрия) или квантовохимических расчетов удалось бы подтвердить или опровергнуть образование именно моноацетонового сольвата, поскольку этот вопрос может иметь значение для последующего препаративного использования разработанного подхода с «активацией» в ацетоновом растворе.

Проведенные в работе каталитические исследования проведены без использования какого-либо стандартного катализатора сравнения (если таковым для реакции гидросилилирования не является $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$, в чем оппонент, тем не менее, сомневается). Отсутствие «реперного» катализатора не позволяет оценить перспективность практического применения обнаруженных каталитически активных комплексов хотя бы в препаративном органическом синтезе. Особенно это замечание актуально при применении комплексов осмия в качестве катализаторов окисления, так как вопрос о том, представляют ли эти сложные и получаемые с небольшим выходом соединения какие-либо преимущества по сравнению с тетраоксидом осмия или осматами, в которые, вполне возможно, катализаторы и превращаются в условиях синтезов под действием сильного окислителя трет-бутилгидропероксида.

Приведенные замечания не умаляют основных достоинств диссертационной работы и ее научного значения. Терёшина Т.А. выполнила важное и актуальное научное исследование в области химии редких платиновых металлов.

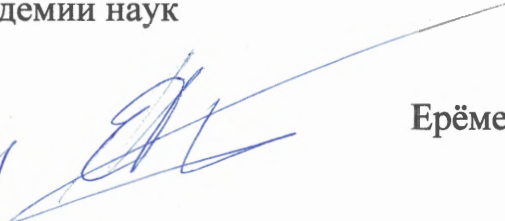
Диссертационное исследование Терёшиной Татьяны Александровны по теме «Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез, строение и свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изучены закономерности и особенности взаимодействия гексахлорометаллатов иридия и осмия с диметилсульфоксидом, с последующим использованием указанных знаний для синтеза галогенсодержащих комплексов указанных металлов с диметилсульфоксидом и изучения их строения и свойств, в том числе потенциально полезных для практики. 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», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её

автор, Терёшина Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), академик РАН, заведующий лабораторией химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

09.12.2024



Ерёменко Игорь Леонидович

Почтовый адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31
контактный телефон +7 (495) 952-2084
адрес электронной почты: ilerem@igic.ras.ru

Подпись руки 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН 