

ОТЗЫВ

официального оппонента Кинжалова Михаила Андреевича на диссертацию Терёшиной Татьяны Александровны на тему «Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез, строение и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки»

Актуальность и новизна исследования

Диссертационная работа Терёшиной Татьяны Александровны посвящена изучению взаимодействия хлоридокомплексов осмия и иридия с диметилсульфоксидом, а также установлению взаимосвязи между строением и свойствами образующихся комплексов. Координационные соединения осмия и иридия обладают уникальными характеристиками, что делает их предметом активного научного интереса и практического применения. Актуальность исследования обусловлена широким спектром полезных свойств материалов, созданных на основе соединений осмия и иридия, которые находят применение в качестве фотокатализаторов, катализаторов процессов тонкого органического синтеза, фотосенсибилизаторов в фотоэлектрохимических источниках тока, эмиссионных слоях в OLED-устройствах, а также в качестве потенциальных лекарственных препаратов и агентов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Многие комплексы этих металлов демонстрируют кинетическую инертность в реакциях лигандного обмена, что обеспечивает их стабильность в условиях, где другие комплексы могут быстро реагировать или изменяться. С одной стороны, способность сохранять свою структуру и свойства в течение длительного времени делает их полезными в различных приложениях, включая катализ, медицину и материалы. С другой стороны, высокая кинетическая инертность создает трудности для направленного синтеза соединений заданного состава и строения. В настоящее время основными коммерчески доступными реагентами для получения соединений осмия и иридия являются галогениды этих металлов и гексахлорпроизводные. Эти реагенты, хотя и широко используются в синтетической химии, существенно ограничивают круг возможных химических модификаций и синтетических подходов, что затрудняет разработку новых материалов и соединений с заданными свойствами. Таким образом, поиск альтернативных доступных соединений осмия и иридия с хорошо предсказуемыми химическими свойствами становится важной задачей. Такие исследования не только расширят возможности для получения новых материалов, но и откроют новые горизонты для их применения в различных областях,

включая катализ, медицину и электронику. Исходя из выше изложенного, диссертационная работа Терёшиной Татьяны Александровны является актуальным и перспективным исследованием, способствующим развитию неорганической и координационной химии.

Соответствие диссертации паспорту специальности 1.4.1.

Объектами исследования в диссертации Терёшиной Татьяны Александровны выступают комплексы осмия и иридия с диметилсульфоксидом, а также продукты их трансформации. Предметом исследования является синтез указанных комплексов, установление их состава и структуры, а также выявление каталитической активности в ключевых процессах тонкого органического синтеза. На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и использованной методологии исследований, считаю, что работа Терёшиной Татьяны Александровны полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (отрасль наук — химические науки).

Методы исследования и достоверность результатов

Использование высокоточных и взаимодополняющих методов анализа обеспечивает достоверность полученных результатов и обоснованность сформулированных выводов и положений. Автор демонстрирует способность к критическому анализу данных и их интерпретации, что свидетельствует о высоком уровне научной зрелости.

Теоретическая и практическая значимость работы, апробация результатов

В диссертации представлены фундаментальные данные о методах синтеза ряда хлоридодиметилсульфоксидных координационных соединений осмия и иридия, а также о их строении, кристаллической структуре, состоянии в растворах, термических и каталитических свойствах. Практическая значимость работы заключается в получении новых координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве катализаторов реакции гидросилилирования алкинов и окисления спиртов. Результаты исследования были представлены на трех международных научных конференциях, что подтверждает их актуальность и интерес к теме исследования со стороны научного сообщества. По материалам диссертационной работы опубликованы пять статей в научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и содержание работы

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа изложена на 157 страницах и содержит 89 рисунков и 31 таблицу.

Список литературы включает 279 источников. Выводы проведенного исследования соответствуют полученным результатам. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. В целом, диссертационная работа и автореферат оформлены аккуратно, материал изложен последовательно, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

В введении подчеркивается актуальность исследования, анализируется степень научной разработанности темы, формулируются цель и задачи работы, а также раскрываются теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен обширный литературный обзор, который демонстрирует глубокое понимание диссертантом предмета исследования. Автор охватывает широкий спектр тем, связанных с координационными соединениями осмия и иридия, а также их взаимодействием с диметилсульфоксидом. В первой части рассматриваются методы синтеза, строение, спектральные и магнитные характеристики галогенидокомплексов иридия(IV) и иридия(III), а также их состояние в растворах, что позволяет понять основные свойства этих комплексов. Вторая часть посвящена аналогичным аспектам для осмия, включая синтез и состояние хлоридакомплексов осмия(IV) в растворах, что создает основу для сравнения свойств осмия и иридия. Далее рассматривается диметилсульфоксид как лиганд и его влияние на координационные соединения. Затем анализируются синтез и строение комплексов иридия и осмия с диметилсульфоксидом, а также их состояние в растворах и дезоксигенирование диметилсульфоксидов в этих комплексах. Таким образом, литературный обзор предоставляет комплексный анализ существующих данных о координационных соединениях осмия и иридия, подчеркивая актуальность дальнейших исследований в этой области.

Во второй главе диссертации описаны методики синтеза новых соединений, что является важным аспектом работы. Татьяна Александровна демонстрирует высокий уровень владения физико-химическими методами исследования, включая спектроскопию поглощения в УФ и видимой области, спектроскопию ЯМР, ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Результаты физико-химических методов анализа представлены четко и последовательно, что позволяет воспроизвести результаты исследования при необходимости. Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов, в которой диссертант проводит глубокий анализ полученных данных, сопоставляя их с существующими исследованиями. Особенно стоит отметить детальный анализ результатов, касающихся систематического исследования химического поведения гексахлоросмиевой и гексахлориридиевых кислот в органических растворителях, которые могут иметь практическое значение для

разработки методов синтеза других комплексов осмия и иридия с органическими лигандами.

На мой взгляд, в диссертационной работе Терёшиной Т. А. следует выделить несколько принципиальных результатов, обладающих важным значением для координационной химии. Диссертантом были разработаны методики синтеза ранее неизвестных шести координационных соединений осмия и иридия, которые были полноценно охарактеризованы с использованием взаимодополняющего набора спектральных методов анализа. Важно отметить, что с использованием метода монокристалльного рентгеноструктурного анализа были исследованы 13 ранее неизвестных кристаллических структур комплексов осмия и иридия, а также выявлены полиморфные формы этих соединений. Данные результаты существенно расширяют существующие знания о структурной химии осмия и иридия, предоставляя новые возможности для дальнейших исследований в области координационной химии.

Интересным результатом диссертационной работы является выявленная кинетическая лабильность диметилсульфоксидных лигандов в комплексах иридия(III) с анионом *транс*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$. Диссертантом продемонстрировано, что в зависимости от растворителя возможно образование нескольких продуктов. В водных растворах происходит замещение диметилсульфоксида на молекулу воды, в соляной кислоте формируется анион $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, а в диметилсульфоксидных и водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается обратимая изомеризация с образованием *цис*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$.

Одним из значимых для практического использования достижений диссертационной работы является выявление общих закономерностей термического разложения комплексов осмия(IV), содержащих молекулу диметилсульфоксида как во внутренней, так и во внешней координационной сфере. В ходе систематического исследования диссертант установил, что основным продуктом этих процессов является диметилсульфидный комплекс $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. Данное открытие имеет важное значение для понимания механизмов термического разложения и реакционной способности комплексов осмия, а также для дальнейшего развития синтетических подходов в координационной химии. Татьяной Александровной были определены оптимальные условия для синтеза данного соединения, что свидетельствует о высоком уровне научной проработки темы. Кроме того, в работе изучено химическое поведение $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в растворе диметилсульфоксида, что позволило выявить важные аспекты его реакционной способности. Установлено, что в растворе $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ происходит замещение диметилсульфидных лигандов на диметилсульфоксидные с одновременным восстановлением осмия до степени окисления +3.

Полученные результаты, а также использованные экспериментальные и теоретические методы, свидетельствуют о высоком профессиональном уровне Татьяны Александровны, её междисциплинарных навыках и способности к системному мышлению. Принципиальных замечаний по сути работы не возникло; однако имеются несколько уточняющих **вопросов и комментариев**, требующих дальнейшего рассмотрения:

1. В диссертации отсутствует обобщающее заключение по результатам литературного обзора. Диссертанту рекомендуется четко сформулировать выводы из проведенного анализа, в которых следует выделить конкретные задачи, требующие реализации в рамках данного исследования. Это позволит более ясно обозначить направления для дальнейших исследований и подчеркнуть значимость поставленных целей в контексте существующих научных данных.

2. В части из описанных методик не представлен расчет выхода продукта реакции в процентах, а в некоторых случаях отсутствуют данные о количестве выделенного продукта. Это ограничивает возможность оценки эффективности проведенных реакций и затрудняет сопоставление полученных результатов с данными других исследований. Рекомендуется включить информацию о выходе продукта в процентах для более полной характеристики проведенных экспериментов.

3. Для фотохимической трансформации $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в растворе ДМСО необходимо уточнить параметры источников излучения, используемых в эксперименте, такие как мощность и интенсивность светового потока. Также важными являются характеристики реакционного сосуда, включая его толщину и материал, из которого он изготовлен, поскольку эти параметры могут существенно влиять на результаты фотохимических исследований. Кроме того, было бы интересно узнать мнение диссертанта о причинах выявленной зависимости степени превращения $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ от концентрации комплекса, так как это может дать дополнительные сведения о механизмах, лежащих в основе фотохимической реакции. Какое вещество выступает в роли окислителя в процессе трансформации диметилсульфида в диметилсульфоксид? Какие сопутствующие продукты образуются в ходе данной реакции?

4. Что, по мнению диссертанта, является движущей силой процесса цис-транс изомеризации $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$? Возможно ли осуществить данный процесс в фотохимическом режиме?

5. Синтез $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ из $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был осуществлен с низким выходом. На какой стадии происходит потеря продукта? Существуют ли методы синтеза $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ из $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, позволяющие достичь более высокого выхода?

6. В разделе 3.6, посвященном изучению каталитической активности, было бы полезно уточнить, что именно подразумевается под формулировкой «показана каталитическая активность». Также в работе не указана используемая загрузка катализатора, которая является важным параметром для адекватной оценки каталитической активности. В таблице 3.9 представлены данные о выходе продукта при использовании различных катализаторов; однако стоит отметить, что эти данные были получены за разное время реакции, что может затруднить корректное сравнение каталитической активности соединений. Также возникает вопрос о целесообразности приведения данных о конверсии реагента и выходах продукта с точностью до десятых, учитывая возможные погрешности измерений и вариации в условиях эксперимента. Важно отметить, что отсутствуют данные о «холостых» экспериментах, проведенных в отсутствие катализатора, что затрудняет оценку фоновых реакций. Наконец, экспериментальная часть не содержит методик проведения каталитических экспериментов, что ограничивает возможность воспроизводимости результатов и их критической оценки.

7. В тексте диссертации встречаются неудачные формулировки, такие как «остаётся открытым вопрос о степени окисления осмия», «раствор не давал спектра ЭПР» и «комплексы должны давать спектр». Кроме того, на рисунках 3.68 и 3.69 отсутствуют подписи осей координат, а также указания на то, какой спектр соответствует каждому из представленных графиков. Это делает интерпретацию результатов менее очевидной. В подписи к рисунку 3.65 также отсутствует расшифровка спектров.

Замечания не носят принципиального характера, не затрагивают сути работы и не уменьшают достоинств проделанного исследования, ценности полученных результатов, достоверности сделанных выводов и не снижают общего хорошего впечатления от работы.

Заключение

Диссертационное исследование Терёшиной Татьяны Александровны на тему «Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез, строение и свойства» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решается новая научная задача изучения взаимодействия хлориδοкомплексов осмия и иридия с диметилсульфоксидом, а также устанавливается взаимосвязь между строением и свойствами образующихся комплексов. Это имеет важное значение для развития химической отрасли знаний в целом и для прогресса страны в частности. 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 протоколом № УС-1 от 22.01.2024 г. Автор, Терёшина Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

09.12.2024

Кинжалов Михаил Андреевич



Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), доцент, доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет" Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034.

Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Заверение подписи

Личную подпись
М.А. Кинжалов
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова *Конст* 09.12.2024



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>