

ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Комплексы платиновых металлов с диметилсульфоксидом (ДМСО) перспективны для использования их в качестве исходных для синтеза более сложных соединений, кроме того, они могут найти практическое применение благодаря каталитической и биологической активности.

Актуальность диссертационной работы Терёшиной Татьяны Александровны обусловлена систематическим изучением взаимодействия хлорокомплексов осмия и иридия с ДМСО и установлением взаимосвязи между строением и свойствами образующихся комплексов и установленной каталитической активностью ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия.

Глава 1. Обзор литературы состоит из 5-ти частей. Первые два раздела посвящены галогенокомплексам иридия (IV), иридия (III) и осмия. Рассмотрены основные подходы к синтезу, строение, спектральные и магнитные характеристики. В третьем разделе представлена обобщенная информация о диметилсульфоксиде. В третьем и четвертом разделе обзора литературы представлена информация о комплексах иридия и осмия с диметилсульфоксидом, а также дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексах осмия. В обзоре литературы проанализированы 229 литературных источников.

Глава 2. Экспериментальная часть включает в себя краткое описание синтеза веществ, данные ЭСП, ИК, ЯМР. И условия проведения рентгеноструктурного и рентгенофазового экспериментов.

Глава 3. Обсуждение результатов включает в себя детальный анализ условий синтеза и спектральную идентификацию полученных соединений, представление структурных данных. Кроме того, подробно рассмотрены процессы термического разложения комплексов осмия (IV). В разделе про исследование каталитической активности постулируется модельная реакции по аналогии с известными в литературе соединениями, кратко излагаются условия проведения эксперимента и его результаты.

К достоинствам диссертационной работы следует отнести систематичность исследований и комплексное использование инструментальных методов анализа, таких как РСА, ИК и ЯМР спектроскопия, ТГА, ЭСП, ЭПР.

Суммируя всё вышеизложенное, можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоят, во-первых, в проведенном систематическом исследовании поведения $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) в ряде органических растворителей, в найденных подходах к синтезу хлородиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV). Во-вторых, в разработке методик синтеза координационных соединений осмия и иридия, в изучении поведения синтезированных координационных соединений в растворах. В-третьих, в идентификации методом РСА 13 новых соединений и новых полиморфных модификации соединений осмия и иридия. И в обратимой транс-цис изомеризации комплекса иридия(III) $K[IrCl_4(dmsO)_2]$ в диметилсульфоксидном растворе.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке методов синтеза ряда хлородиметилсульфоксидных координационных соединений осмия и иридия.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью достигнуты.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных экспериментальных подходов и теоретических представлений при интерпретации полученных результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла *апробацию*, её результаты доложены на 5 международных и российских конференциях, материалам диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в российских и международных научных журналах из списка ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Все соавторы упомянуты в диссертации. Результаты и выводы представленной работы логичны и обоснованы.

Однако диссертация Терёшиной Татьяны Александровны не лишена недостатков. По диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) Осложняет чтение использование автором собственной номенклатуры координационных соединений (вместо «гессахлороиридатов» автор изучает «гессахлоридоиридаты»).

«Если в качестве лигандов выступают одноэлементные анионы, то названия таких лигандов состоят из полного названия или корня названия аниона соединительной гласной о-. Например: *фторо-*, *хлоро-*, *гидридо-* и т.д. По традиции сульфид-ион (S^{2-}) именуют – *тио-*» Цитата взята из книги «Комплексные соединения» за авторством В.И. Наумова, Ж.В. Мацулевич, О.Н. Ковалевой, изданной в Нижнем Новгороде в 2019 году.

- 2) В работе есть также терминологические неточности, так на рис. 3.35 аксиально-симметричный сигнал в спектре ЭПР назван «дублетом», а изотропный – «синглетом».
- 3) В тексте диссертации утверждается идентичность порошков и монокристаллов на основании сравнения «методом внимательного всматривания» рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм, параметры элементарных ячеек не рассчитывались по порошку. Однако на приведенных рисунках (2.4 и 2.5) на рентгенограммах наблюдаются «лишние» линии, что никак не комментируется, а на рисунке 2.6, судя по соотношению сигнал/шум зарегистрирована рентгенограмма образца, большая часть которого присутствует в аморфном виде, а значит «идентичность» рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм никак не подтверждает индивидуальности полученного соединения.
- 4) Раздел, посвященный исследованию каталитической активности, не содержит сравнения полученных результатов каталитической активности с данными литературы или с модельным катализатором. Вещества сравниваются лишь между собой.

Тем не менее, несмотря на указанные замечания диссертационное исследование Терёшиной Татьяны Александровны по теме «Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия: синтез, строение и свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится систематическое изучение взаимодействия хлорокомплексов осмия и иридия с ДМСО, оптимизированы условия синтеза ряда известных соединений, получены и охарактеризованы новые ранее не описанные комплексы иридия и осмия, образующиеся в изученной системе, показана каталитическая активность некоторых из синтезированных соединений. 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.

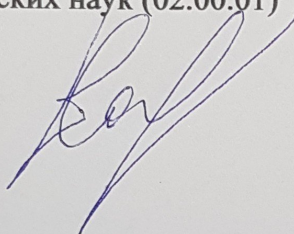
Официальный оппонент:

доцент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,

кандидат химических наук (02.00.01)

Долженко В.Д.

09.12.24



Почтовый адрес организации: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3.

контактный телефон +7(916)4974816

адрес электронной почты: Doljenko_VD@inorg.chem.msu.ru