

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Родиной Татьяны Андреевны** «Полиядерные комплексы  $d^8$ - $d^{10}$ -металлов с дитиолигандами: получение, принципы супрамолекулярной самоорганизации и физико-химические свойства»,  
*представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия*

### Актуальность исследования

Актуальность темы данной диссертации обусловлена тем, что координационные соединения металлов с диалкилдитиокарбаматными и диалкилдитиофосфатными заместителями имеют важное фундаментальное значение, так как находят широкое применение в аналитической химии, химической технологии, медицине, сельском хозяйстве. Дитиореагенты активно используются в технологических процессах флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов, вулканизации каучуков, в виде присадок к смазочным маслам. Металлохелаты с дитиолатными анионами являются технологичными прекурсорами при получении пленок сульфидов металлов (с полупроводниковыми и люминесцентными свойствами) методом газофазного химического осаждения. В связи с этим представленную работу, **цель** которой заключается в разработке методов синтеза, изучении особенностей строения, физико-химических свойств новых поли- и гетерополиядерных диалкилдитиокарбаматных и диалкилдитиофосфатных комплексов переходных и пост-переходных металлов, в выявлении химических свойств полученных соединений в реакциях аддуктообразования с органическими N-донорными основаниями (включая процессы сольватации) и хемосорбционного взаимодействия с растворами золота(III); в установлении роли поли(гетерополи)ядерного комплексообразования, вторичных и ауорофильных связей в процессах самоорганизации химических систем и изыскании эффективных комплексов-хемосорбентов со свойствами концентраторов золота из растворов, следует признать **актуальной**.

Работа характеризуется **научной новизной и практической ценностью**, которая заключается в следующем:

Автором разработан методический подход одностадийного хемосорбционного синтеза полиядерных и гетерополиядерных комплексов меди(II)-галлия(I), золота(III) и золота(III)-кадмия, основанного на взаимодействии свежесажженных диалкилдитиокарбаматов металлов с ионами меди(II) и золота(III) в растворах.

Автором выявлены среди дитиокарбаматов кадмия перспективные комплексы-хемосорбенты, связывание которыми золота(III) из растворов протекает специфически и формально сводится к присоединению двух молекул  $\text{AuCl}_3$  каждой биядерной молекулой (без частичного выхода кадмия в раствор).

В результате проведенных исследований синтезировано более 50 новых соединений, для 32-х соединений данные РСА включены в структурную базу данных Кембриджского университета.

Родина Т.А. разработала методические приемы получения модельных магнитноразбавленных систем типа  $\text{Cu(II)}/[\text{Ni(II)-M(II)-Dtc}]$  ( $M = \text{Zn, Cd, Hg}$ ), адекватно отражающих особенности структурной организации структурно-неоднородных дитиокарбаматных комплексов и позволяющих направленно проводить структурную реорганизацию систем дитиокарбаматных комплексов на различных уровнях.

Предложен новый способ получения аддуктов, основанный на количественной абсорбции оснований из газовой фазы поликристаллическими образцами дитиокарбаматных комплексов.

Выявлен различный характер анизотропии хим. сдвигов  $^{31}\text{P}$  O,O'-диалкилдитиофосфатных лигандов, выполняющих в составе комплексов платины, никеля, цинка, кадмия, свинца, таллия различные структурные функции.

В экспериментальных MAS ЯМР спектрах выполнено отнесение резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  диалкилдитиокарбаматных групп и  $^{31}\text{P}$  диалкилдитиофосфатных групп к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах; систематизированные хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  полученных соединений могут быть использованы при идентификации координационных соединений. Для комплексов меди(II)-таллия(I) выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия и установлен характер ее распределения по АО таллия.

Таким образом, автором получены фундаментальные результаты, полезные широкому кругу специалистов в области радиоспектроскопии и координационной химии.

Анализ диссертационного материала подтверждает **достоверность результатов диссертации и обоснованность основных выводов**. Для достижения поставленной цели и решения задач, обоснования научных положений и выводов диссертантом проведена огромная экспериментальная работа по синтезу новых соединений, установлению структуры и изучению их свойств. Достоверность полученных результатов подтверждена комплексом используемых современных физико-химических методов исследования: РСА, синхронный термический анализ (СТА), мультядерная ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ) MAS ЯМР спектроскопия, ЭПР. Взаимосогласованность данных, полученных независимыми методами, свидетельствует о достоверности полученных результатов.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Родина Татьяна Андреевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Пакулина Антонина Павловна,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры «Химия»  
ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный  
аграрный университет»  
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86  
Телефон: 8(4162)52-65-43, e-mail: pakusina.a@yandex.ru

*Пакулина*

Подпись *Пакулина* *А.П.*  
\_\_\_\_\_  
Начальник управления кадров  
\_\_\_\_\_  
подпись *В.В. Давыдов*

