

ОТЗЫВ

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

Координационные соединения металлов с сероорганическими лигандами получили широкое применение в различных областях практической деятельности человека. Они успешно используются в аналитической химии для разделения и экстракционного концентрирования веществ; используются в промышленности при производстве пленочных полупроводников и вулканизации каучуков при производстве резины; в сельском хозяйстве – они используются в качестве пестицидов и стимуляторов роста растений; в медицине – в качестве эффективных радиопротекторов и веществ с противоопухолевой активностью и т.д.

Особое значение имеют дитиореагенты и их производные в технологических процессах флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов. Очевидно, что проблема повышения эффективности дитиореагентов в этих процессах требует все более фундаментальных знаний о структурной организации и физико-химических свойствах координационных соединений металлов с дитиолигандами. В этой связи, диссертационная работа Родиной Т.А., направленная на выявление тонких деталей строения на молекулярном и супрамолекулярном уровне новых координационных соединений d^8-d^{10} -металлов с дитиолигандами, является **актуальной**.

Для реализации поставленной цели автором решались следующие основные задачи:

1. Синтез и исследование строения и термических свойств ряда новых дитиофосфатных комплексов Au(I), Pt(II), Zn(II) и Tl(I) с различными структурными функциями дитиофосфатных лигандов (терминальной, мостиковой и смешанной);
2. Синтез и исследование строения и термических свойств новых разнолигандных дитиокарбаматных комплексов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с симметрично замещенными диалкиламинами, NHR_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) и циклическими основаниями (пиридин, пиперидин, морфолин) и их сольватов;
3. Исследование структурной организации и физико-химических свойств гомо- и гетеро-полиядерных комплексов Cu(II) и Tl(I) с циклическими дитиокарбаматными лигандами;
4. Разработка методических основ отнесения резонансных сигналов ^{31}P , ^{13}C и ^{15}N в MAS ЯМР спектрах дитиофосфатных и дитиокарбаматных комплексов к структурным положениям соответствующих атомов;
5. Разработка физико-химических и методических основ направленного синтеза гомо- и гетеро-полиядерных комплексов Au(III) и Cd(II) при хемосорбционном взаимодействии диалкилдитиокарбаматов кадмия с растворами Au^{3+} в кислых средах.

В качестве основных методов исследования в работе применялись: ЭПР-спектроскопия (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных комплексов меди(II) [$^{63}\text{Cu} - 99.3$ ат.% и $^{65}\text{Cu} - 99.2$ ат.%]); ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе (MAS ЯМР) на ядрах ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt (с природным содержанием нуклидов); рентгеноструктурный анализ (РСА); синхронный термический

анализ (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для уточнения значений параметров ЭПР и хим. сдвигов и соотношения интенсивностей перекрывающихся резонансных сигналов в спектрах ЯМР проводилось компьютерное моделирование спектров магнитного резонанса с помощью программ SimFonia и SpinSight, соответственно.

Получены уникальные и хорошо согласующиеся между собой результаты, **достоверность** которых не вызывает сомнений.

Основные результаты, представляющие **научную новизну** исследований, заключаются в следующем:

1. Установлено, что в магнитноразбавленных структурно-неоднородных системах дитиокарбаматных комплексов типа $[Cu(II)-M(II)-Dtc]$ (где $M = Zn, Cd, Hg$) происходит образование гетерополиядерных соединений общего состава $[M_2(Dtc)_4 \cdot nM(Dtc)_2]$ (где $n = 1 \div 4$);
2. Показано, что абсорбция N-донорных органических оснований из газовой фазы кристаллическими порошками комплексов состава $[M_2(Dtc)_4]$ (где $M = Zn, Cd, Cu$) приводит к диссоциации биядерных молекул с образованием межмолекулярных комплексов (аддуктов) состава $[M(B)(Dtc)_2]$ (где $B = NHR_2, Py, Mf, Pip$); геометрия полиэдров металлов в аддуктах промежуточна между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой;
3. Показано, что сольватация кристаллических аддуктов дитиокарбаматных комплексов сопровождается их структурной реорганизацией на локальном, молекулярном и надмолекулярном уровнях с образованием сольватов состава $[M(B)(Dtc)_2] \cdot L$ (где $M = Cu, Zn$; $B = Py, Mf, Pip$; $Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc$; $L = C_6H_6, 2CCl_4, 2C_6H_5CH_3, Mf$); кристаллические решетки сольватов имеют системы упорядоченных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами (решетчатые клатраты);
4. Выявлена связь между характером анизотропии хим. сдвига ^{31}P в MAS ЯМР спектрах и структурным положением атомов фосфора в O,O'-диалкилдитиофосфатных лигандах, позволяющая проводить отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в дитиофосфатных комплексах;
5. Показано, что гетерогенные системы состава $[Cd_2(S_2CNR_2)_4] - H[AuCl_4]/2M HCl$ характеризуются высоким показателем хемосорбционного связывания золота из растворов (с частичным ионным обменом), в результате которого последовательно образуются два типа индивидуальных форм связывания золота: гетерополиядерные соединения $Au(III)-Cd(II)$ и полиядерные соединения $Au(III)$. Невалентные вторичные взаимодействия ($Au \cdots S, Au \cdots Cl$ и $S \cdots Cl$) и аурофильные связи ($Au \cdots Au$) определяют сложный характер супрамолекулярной самоорганизации и структурное многообразие образующихся соединений.

Практическая значимость результатов работы заключается в следующем:

1. Разработаны методические приемы одностадийного хемосорбционного синтеза полиядерных и гетерополиядерных комплексов $Au(III)$, $Au(III)-Cd(II)$ и $Cu(II)-Pt(I)$, основанного на взаимодействии свежесажденных дитиокарбаматов соответствующих металлов с ионами Cu^{2+} и Au^{3+} в растворах;

2. Предложен способ получения аддуктов, основанный на количественной абсорбции оснований из газовой фазы кристаллическими порошками дитиокарбаматных комплексов;
3. Разработаны методические приемы получения магнитно-разбавленных систем типа $\text{Cu(II)/[Ni(II)-M(II)-Dtc]}$ (где $M = \text{Zn, Cd, Hg}$), адекватно отражающих особенности структурной организации структурно-неоднородных дитиокарбаматных комплексов;
4. Синтезировано и детально охарактеризовано более 50 новых дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов, включая гомо- и гетеро-полиядерные соединения, межмолекулярные комплексы (аддукты) и сольваты; данные РСА для 32 новых соединений включены в структурную базу данных Кембриджского университета;
5. Систематизированы хим. сдвиги резонансных сигналов ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt в MAS ЯМР спектрах полученных соединений, которые могут быть использованы при идентификации координационных соединений.

Диссертационная работа изложена на 360 страницах машинописного текста, включая введение, 6 глав, выводы, список литературы, насчитывающий 362 наименования, и приложение. Экспериментальные и расчетные данные отражены на 117 рисунках, 35 таблицах в тексте и 46 таблицах в приложении. Диссертация хорошо иллюстрирована, тщательно отредактирована и легко читается.

Во введении изложено обоснование актуальности темы, сформулированы задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных исследованию строения координационных соединений металлов с серосодержащими лигандами методами РСА, MAS ЯМР и ЭПР, а также исследованию процессов их аддуктообразования и сольватации.

Во второй главе приведены методики синтеза используемых в диссертационной работе координационных соединений (включая изотопно-замещенные и магнитно-разбавленные), методики спектральных измерений ЭПР и MAS ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt , дифрактометрических экспериментов и синхронного термического анализа.

Третья глава посвящена исследованию молекулярной и кристаллической структуры ряда O, O' -дитиофосфатных комплексов платины(II), цинка, таллия(I) и золота(I). Выявлена связь между характером анизотропии хим. сдвига ^{31}P в MAS ЯМР спектрах и структурным положением атомов фосфора в O, O' -диалкилдитиофосфатных лигандах.

Четвертая глава посвящена изучению строения (на молекулярном и надмолекулярном уровне) структурно-неоднородных систем комплексов элементов подгруппы цинка с дибутил-, пентаметилен-, гексаметилен-, морфолин-дитиокарбаматными лигандами. Успешно использован методический прием магнитного разбавления парамагнитных комплексов Cu(II) , позволивший выявить с помощью ЭПР разные структурные формы парамагнитных комплексов в диамагнитных матрицах.

Пятая глава посвящена комплексному исследованию способности биядерных диметил-, диэтил-, ди-*изо*-бутил- и морфолиндитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка и кадмия к внутри- и внешнесферному связыванию органических N-донорных оснований (диалкиламинов, пиридина, морфолина и пиперидина).

Шестая глава посвящена исследованию закономерностей хемосорбционного связывания золота(III) из растворов $(\text{H}[\text{AuCl}_4])$ в 2М HCl свежесаждаемыми дитиокарбаматами кадмия.

Результаты выполненных диссертационных исследований обобщены в 8-и хорошо **аргументированных** выводах. Защищаемые научные положения базируются на уникальном экспериментальном материале и имеют высокую степень **обоснованности**.

Основные результаты диссертационных исследований достаточно полно отражены в многочисленных публикациях, в том числе в 1 монографии и 31 статье в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, доложены на многочисленных международных конференциях и хорошо известны специалистам, работающим в области координационной химии и магниторезонансной спектроскопии.

Содержание **автореферата** полностью отражает основные положения диссертации.

Отмечая высокий научный уровень выполненных исследований, следует указать на ряд **недостатков**, которые имеют место в работе:

1. Следовало бы дать более четкую формулировку научной проблемы, на решение которой направлено диссертационное исследование (стр. 58).
2. Обсуждая причины значительного уширения сигнала ^{31}P в спектре ЯМР дитиофосфатных комплексов Pt(II) (стр. 96) и вариации хим. сдвига ^{13}C в спектре ЯМР дитиокарбаматных комплексов Zn(II) и Ni(II) (стр. 163), автор не учитывает возможность проявления этих эффектов за счет парамагнетизма дефектов в поликристаллических образцах.
3. Несколько завышена расчетная величина спиновой плотности на атомах Tl(I) в дитиокарбаматных комплексах Cu(II), т.к. расчеты выполнены без учета значений g-тензора для «параллельной» и «перпендикулярной» составляющих констант ДСТС (стр. 184).
4. Дискуссионным является заключение автора об уменьшении длины координационной связи Cu-N в сольвате $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ по сравнению с аддуктом (стр. 241), поскольку появление ДСТС от ^{14}N в спектре ЭПР сольвата может быть вызвано ростом вклада dz^2 -орбитали, направленной по связи Cu-N, в основное состояние системы.
5. Спектральные данные MAS ЯМР автор обсуждает преимущественно с позиций только геометрического строения комплексов и мало внимания уделяет связи ЯМР с электронным строением этих комплексов, не используя, тем самым, в полной мере уникальный экспериментальный материал.
6. Желательно, чтобы данные термического анализа дитиокарбаматных комплексов подкреплялись данными химического анализа промежуточных продуктов их термоллиза.
7. Следовало бы отображать массивы спектральных данных магнитного резонанса не в виде таблиц, которые можно вынести в приложение, а в форме диаграмм в соответствующих рядах (стр. 206, 212, 224-225).
8. Принято измерять константы ДСТС в единицах магнитной индукции (Гс), а не в единицах напряженности (Э).

По оформлению диссертации и автореферата замечаний практически нет. К незначимым погрешностям автореферата следует отнести ошибку, допущенную в ссылке 26 на собственную работу: номера страниц приведены из английского варианта статьи.

Отмеченные недостатки не ставят под сомнение защищаемые положения и основные выводы по работе. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и

теоретическом уровне, прекрасно оформлена и, **в целом**, заслуживает самой высокой оценки.

Диссертация Родиной Т.А. представляет научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в неорганической и координационной химии. Полученные новые знания о строении гомо- и гетеро-полиядерных комплексов металлов с дитиолигандами будут содействовать формулировке принципиально новых задач координационной химии. Практическая значимость новых знаний не исчерпывается потребностями технологий флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов, они необходимы для понимания разнообразных процессов, протекающих с участием комплексов металлов с дитиолигандами.

Диссертационная работа Родиной Т.А. отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней (п. 9), и соискатель, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Сараев Виталий Васильевич
Адрес: 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1
E-mail: vyvsaraev@mail.ru
Организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»
Должность: профессор

Д.х.н., профессор

Сараев В.В.

