

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации 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

Работа, выполненная Родиной Т.А., представляет собой последовательное фундаментальное исследование в области химии координационных соединений металлов с серосодержащими органическими лигандами. Объектами данного исследования являются моно- и полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы Au(I), Au(III), Pt(II), Zn(II), Tl(I), Ni (II), Cd(II), Hg(II), Cu(II) с диалкилдитиокарбаматными и диалкилдитиофосфатными лигандами.

Комплексы металлов с серосодержащими органическими реагентами широко применяются в различных областях практической деятельности – от медицины и сельского хозяйства до технологических процессов, связанных с обогащением руд цветных металлов, а также осаждением пленочных покрытий методом CVD. Несмотря на то, что изучение химии, пространственного и электронного строения, а также физико-химических свойств хелатных комплексов металлов с дитиолигандами ведется уже более 100 лет, многообразие структурных фрагментов, реализующихся в них, и многообразие способов координации лигандов до сих пор делают актуальными разработку направленных методов синтеза комплексов с дитиолигандами (особенно, полиядерных и гетерометаллических), выявление корреляций структура-свойство и накопление фундаментального физико-химического знания, позволяющего организовать процессы, имеющие прикладное значение.

Работа Родиной Т.А. посвящена решению именно таких проблем на представительном круге объектов. Основные задачи данной работы я бы сформулировал следующим образом:

1. Синтетические задачи: а) разработка методик синтеза новых дитиофосфатных комплексов Au(I), Pt(II), Zn, Tl(I) моно-, би-, тетра- и полиядерного строения, включающих лиганды с различными структурными функциями; б) разработка методик синтеза новых разнолигандных дитиокарбаматных комплексов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с симметрично замещенными диалкиламинами и циклическими аминами; в) разработ-

ка методов направленного синтеза гетерополиядерных комплексов Cd(II)-Au(III) и полиядерных комплексов Au(III) путем хемосорбционного взаимодействия диалкилдитиокарбаматов Cd(II) с растворами Au³⁺ в кислых средах; г) разработка методик получения структурно-неоднородных систем диалкилдитиокарбаматов Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), зондированных ионами ⁶³Cu²⁺ и ⁶⁵Cu²⁺.

2. Структурные задачи: а) исследование строения представительного числа полученных соединений методом РСА на монокристаллических образцах; б) разработка концептуальных основ использования альтернативных методов для установления строения комплексов с серосодержащими лигандами: твердотельный MAS ЯМР на ядрах ³¹P, ¹⁹⁵Pt, ¹¹³Cd, ¹³C и ¹⁵N для ряда дитиофосфатных и дитиокарбаматных комплексов, а также ЭПР для структурно-неоднородных диалкилдитиокарбаматов Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II), зондированных ионами ⁶³Cu²⁺ и ⁶⁵Cu²⁺.

3. Исследование свойств полученных комплексов: а) изучение хемосорбционного взаимодействия диалкилдитиокарбаматов кадмия с растворами Au³⁺ в кислых средах и выявление оптимальных условий регенерации связанного золота; б) термический анализ разнолигандных дитиокарбаматных комплексов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с аминами, а также их сольватов.

Можно с уверенностью констатировать, что **тема данной работы актуальна.**

Научная новизна диссертационной работы Родиной Т.А., на мой взгляд, также не вызывает сомнений. Я согласен с автором, что, прежде всего, она связана с решением ряда вопросов, связанных с установлением и установлением корреляционных зависимостей структурных особенностей как гомо-, так и гетерометаллических дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов представительного ряда металлов. Наиболее интересны в этом плане результаты Родиной Т.А., полученные при сопоставлении данных мультиядерного твердотельного MAS ЯМР и РСА. Прделана большая работа, позволившая найти корреляции между структурными типами комплексов и параметрами, извлекаемыми из спектров MAS ЯМР, а также ЭПР. Таким образом, создан инструментарий для оперативного определения типов координации лигандов и формирования определенных координационных фрагментов в твердых фазах новых координационных соединений с серосодержащими лигандами, даже если получение монокристаллических невозможно или затруднено. Это особенно важно, когда речь идет о микронеоднородных и гетерометаллических соединениях.

Кроме того, научную новизну работы составляют также результаты по изучению гетерогенных систем [Cd₂(S₂CNR₂)₄]/H[AuCl₄], в которых происходит хемосорбционное

связыванием золота из растворов; найденный необычный тип структурной организации дитиокарбаматных комплексов Cu(II); установленное образование гетерополиядерных соединений в магнитноразбавленных системах [Cu(II)–M(II)–Dtc] (Zn, Cd, Hg); а также образование структур типа решетчатых клатратов в сольватах состава [M(B)(Dtc)₂]·L (M = ^{63/65}Cu, Zn; B = циклический амин; Dtc = дитиокарбамат; L = C₆H₆, 2CCl₄, 2C₆H₅CH₃, Mf). Это не полный перечень принципиально новых данных, полученных Родиной Т.А. и соавторами.

Однако, увлекшись красотой результатов, полученных с использованием мощных современных физических методов, Родина Т.А. несколько приуменьшила значимость и новизну препаративных синтетических результатов. По этому поводу я должен сделать **первое замечание**. Материал диссертации изложен так, что большая часть именно химии осталась «за кадром». Увлечшись описанием структур и методик получения структурных параметров из разных физических методов, автор практически полностью опустила обсуждение препаративно-методических деталей, чем, считаю, сильно обеднила себя в плане демонстрации научной новизны, связанной именно с синтетическими разработками, методиками и приемами.

Достоверность полученных результатов подтверждена грамотной постановкой задач исследования и совокупностью данных полученных с помощью современных методов: РСА, ЭПР, мультядерный MAS ЯМР, термический анализ и др.

Практическая ценность проведенного исследования состоит в том, что в нем получена фундаментальная концептуальная информация о структурных и физико-химических особенностях строения и реакционной способности практически важного круга объектов – гетрометаллических комплексах, содержащих дитиокарбаматные и дитиофосфатные лиганды. Эта работа открывает новые возможности для синтеза серо-содержащих неорганических соединений и применения разработанных приемов для практически важных процессов – концентрирования и извлечения благородных металлов из руд.

Результаты работы Родиной Т.А., наверняка, будут востребованы в научно-исследовательской практике таких научных и образовательных учреждений, как: ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, ИОНХ РАН (Москва), МГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Южный федеральный университет (Ростов/Таганрог) и др.

Несколько слов о самой диссертации: она написана в классическом варианте – обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов (разбитое на 4 главы), выводы, список литературы из 362 наименований и приложение, содержащие основные структурные параметры полученных соединений. Работа изложена на 360 страницах, содержит 117 рисунков, 35 таблиц в тексте и 46 таблиц в приложении. Она хорошо оформлена и иллюстрирована, однако должен сделать **второе замечание** автору: в главах обсуждения результатов практически отсутствуют схемы и уравнения реакций. Я насчитал всего 7 уравнений, что, конечно, мало для обсуждения представленной химии. Некоторые уравнения приведены в экспериментальной части, однако они получились выключенными из обсуждения. Такой вариант написания очень затрудняет изучение материала работы. Для оппонента, например, так и осталось неясным, какие соли металлов были использованы для получения магнитноразбавленных систем. В тексте (раздел II.2.3.5) про это сказано: «комплексы состава $[\text{CuMe}(\text{Dtc})_4]$... были получены совместным осаждением из водных растворов катионов меди(II), цинка, кадмия или ртути(II) при соотношении $\text{Cu} : \text{Me} = 1 : 1000$, растворами соответствующих дитиокарбаматов натрия», однако про анионы не сказано ни слова, а, возможно, от них может зависеть и состав и направление реакции.

Научные результаты диссертации полностью отражены в публикациях автора. Поиск в Web of Science дает следующие наукометрические показатели: 43 публикации в журналах, индексируемых этой сетью, процитированные 86 раз другими авторами. H-индекс Родиной Т.А. равен 7. Такие показатели не являются выдающимися, однако они свидетельствуют о достаточной представительности работ Татьяны Андреевны, которая упоминает в диссертации только про 31 работу, опубликованную в журналах из списка ВАК РФ. Видимо, остальные работы автор не отнесла к теме данной работы.

Результаты диссертационной работы Родиной Т.А. также апробированы на ряде конференций высокого уровня – международных и всероссийских, т.е. этот материал известен и признан научной общественностью.

В целом, результаты работы Родиной Т.А. можно охарактеризовать как существенный вклад в развитие перспективного научного направления – химия комплексов металлов с серосодержащими лигандами.

Вместе с тем, к упомянутым выше замечаниям должен добавить нижеследующие.

Третье замечание: на мой взгляд, являются неоднозначными и дискуссионными, утверждения типа «Структурное упорядочение комплекса ... на супрамолекулярном

уровне осуществляется за счет невалентных взаимодействий Au...S и Au...Au» (стр. 287, и аналогичное на стр. 307). Позволю себе порекомендовать Татьяне Андреевне познакомиться со статьями кристаллографов нашего института (ЖСХ, 2014, Т. 55, №3, С. 500 и ЖСХ, 2015, Т. 56, №2, С. 297), рассматривающих феномен когерентной сборки в структурах с кластерными группировками.

Четвертое замечание: при обсуждении изучения ряда магнитноразбавленных систем дитиокарбаматных комплексов методом ЭПР недостаточно внимания уделено идентификации типа геометрии координационных полиэдров меди(II) в каждом структурном состоянии. См., например таблицы 11 и 12 (стр. 146, 152).

Пятое замечание: в экспериментальной части про комплексы с аминами говорится, что «Большинство полученных аддуктов было дополнительно охарактеризовано по данным элементного анализа. Удовлетворительные данные получены только на металл». Возникает логичный вопрос, а уверены ли авторы, что работали с индивидуальными веществами?

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству их обсуждения не оставляют сомнения в том, что представленная диссертационная **работа соответствует** установленным критериям п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и ее автор – Татьяна Андреевна Родина – **заслуживает** присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

д.х.н. Сергей Николаевич Конченко

(специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

Пр. Академика Лаврентьева, д. 3,

г. Новосибирск 630090

Тел.: (383)-3165831

Эл. адрес: konch@niic.nsc.ru

06 апреля 2016 г.

Подпись С.Н. Конченко заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н.

07 апреля 2016 г.



О.А. Герасько