

УТВЕРЖДАЮ

Проректор ФГБОУ ВО
«Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
д.ф.-м.н., профессор А.А. Федянин



2016 г.

Отзыв

ведущей организации Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова о диссертации Родиной Татьяны Андреевны «Полиядерные комплексы d^8 - d^{10} -металлов с дитиолигандами: получение принципы супрамолекулярной организации и физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Представленная на отзыв диссертационная работа посвящена синтезу, исследованию строения и функциональных свойств координационных соединений элементов 10-12 групп и таллия с дитиолигандами, выявлению среди них перспективных хемосорбентов концентрирования золота из растворов. Работа представляет собой законченное исследование и выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБОУ ВПО АмГУ, при финансовой поддержке ряда грантов РФФИ, Президиума РАН, Президиума ДВО РАН, Министерства образования и науки РФ (2014–2016 гг., проект № 1452.2014/9).

Актуальность работы. Координационные металл-органические соединения (КС) играют важную роль в современной химии и материаловедении. Целенаправленное сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение КС, в широких пределах варьировать их функциональные свойства и решать с их использованием различные научно-технические задачи. Среди огромного числа КС особое место занимают соединения с дитиолигандами (дитиокарбаматами и дитиофосфатами), что, прежде всего, обусловлено электронной природой атомов серы, входящих в их состав, и избирательностью процессов комплексообразования с участием серосодержащих лигандов. Синтез и исследование особенностей строения и физико-химических свойств КС с серосодержащими лигандами имеют фундаментальное и практическое значение. Фундаментальный аспект связан с установлением закономерностей изменения состава, структуры и функциональных свойств КС в

зависимости от природы ц. иона-комплексообразователя, электронного и геометрического строения дитиолигандов. Практический интерес обусловлен тем, что КС с дитиолигандами (дитиокарбаматами и дитиофосфатами) широко используются в аналитической химии и химической технологии для разделения и очистки веществ; в медицине – в качестве эффективных радиопротекторов и препаратов с противоопухолевой активностью; в сельском хозяйстве – в качестве пестицидов и стимуляторов роста растений. Дитиореагенты и их производные успешно применяются в технологических процессах флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов и т.д. В связи с этим **диссертационная работа Родиной Татьяны Андреевны**, посвященная синтезу, изучению строения и физико-химических свойств полиядерных координационных соединений элементов 10-12 групп и таллия с дитиолигандами, **безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.**

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза, установлении структурной организации и физико-химических свойств новых поли- и гетерополиядерных дитиокарбаматных и дитиофосфатных КС переходных и пост-переходных элементов; в выявлении особенностей поведения полученных соединений в реакциях аддуктообразования с органическими N-донорными основаниями (включая сольватацию) и в процессах хемосорбционного взаимодействия с растворами золота(III); в установлении роли поли(гетерополи)ядерного комплексообразования, вторичных и ауорофильных связей в процессах самоорганизации образующихся полиядерных КС и изыскании эффективных комплексов-хемосорбентов со свойствами концентраторов золота из растворов.

Выбор в качестве объектов исследования КС некоторых элементов 10-12 групп и таллия с дитиокарбаматными и дитиофосфатными лигандами полностью соответствует целям работы. Выбранные элементы 10 – 13 групп (Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl) проявляют сродство к серусодержащим лигандам, обладают различной способностью к комплексообразованию и входят в состав многих практически важных соединений. Выбор лигандов продуман и обоснован. На примере дитиокарбаматов ($R_2NCS_2^-$) и дитиофосфатов ($(RO)_2PS_2^-$) есть возможность проследить не только влияние природы атомов азота и фосфора, но и природы заместителей при этих атомах на протекание синтеза, строение образующихся КС. Совокупность выбранных лигандов позволяет провести направленный синтез большого числа КС разнообразного строения, с различной хемосорбционной способностью и термической устойчивостью.

Для достижения цели работы автором были поставлены и решены следующие задачи:

- синтез новых дитиофосфатных комплексов Au(I), Pt(II), Zn, Tl(I) моно-, би-, тетра- и полиядерного строения, содержащих лиганды с различными структурными функциями, изучение их строения, спектральных и термических свойств по данным РСА, мультиядерной (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопии и СТА; выявление характера зависимости параметров анизотропии химического сдвига ^{31}P от структурной функции дитиофосфатных лигандов;
- установление строения диалкилдитиокарбаматов Zn, Cd, Hg(II) методом ЭПР (при использовании в качестве зондирующих ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$) с идентификацией образующихся поли(гетерополи)ядерных КС по данным ЭПР;
- установление структуры и изучение физико-химических свойств полиядерных комплексов меди(II), таллия(I) и меди(II)-таллия(I) с дитиокарбаматными лигандами с алициклическими заместителями;
- синтез новых разнолигандных дитиокарбаматных КС меди(II), цинка и кадмия с симметрично замещенными диалкиламинами, NHR_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) и ароматическими основаниями (пиридином, пиперидином и морфолином) и их сольватов, определение их строения, спектральных характеристик и термического поведения по данным РСА, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) и термического анализа;
- разработка методологических основ отнесения резонансных сигналов ^{31}P , ^{13}C и ^{15}N дитиофосфатных и дитиокарбаматных групп в спектрах MAS ЯМР к положению соответствующих атомов в разрешенных молекулярных структурах новых КС;
- разработка физико-химических и методических основ направленного синтеза гетерополиядерных КС кадмия-золота(III) и полиядерных КС золота(III) при хемосорбционном взаимодействии диалкилдитиокарбаматов кадмия с растворами Au^{3+} в кислых средах; идентификация и препаративное выделение индивидуальных форм КС в хемосорбционных системах; выявление оптимальных условий регенерации связанного золота.

В результате проведенного исследования автором получен громадный по объему массив новых экспериментальных данных, систематизация и обобщение которых позволили установить закономерности изменения состава, строения, термической устойчивости и хемосорбционных свойств в рядах синтезированных КС с дитиолигандами. Достоверность и надежность полученных результатов и установленных корреляций подтверждена совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых логичен и адекватен поставленным в работе задачам.

Среди полученных новых результатов в качестве наиболее значимых можно указать следующие:

- созданы новые методики синтеза дитиофосфатных КС золота(I), платины(II), таллия(I), цинка и дитиокарбаматных КС золота(III), золота(III)-кадмия, меди(II), таллия(I), меди(II)-таллия(I);
- синтезировано и детально охарактеризовано более 50 новых дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов, в том числе полиядерных и гетерополиядерных;
- для 32 новых соединений определены кристаллические структуры;
- для диалкилдитиокарбаматных комплексов кадмия продемонстрирована высокая эффективность связывания золота(III) из кислых (2M HCl) растворов в широком интервале концентраций; среди дитиокарбаматов кадмия обнаружены комплексы, $[Cd_2(S_2CNR_2)_4]$ ($R = C_2H_5, C_3H_7$), связывание которыми золота(III) из растворов протекает специфически и формально сводится к присоединению двух молекул $AuCl_3$ каждой биядерной молекулой;
- в экспериментальных MAS ЯМР спектрах изученных комплексов выполнено отнесение резонансных сигналов ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P (дитиокарбаматных групп и дитиофосфатных групп) к структурным положениям соответствующих атомов в установленных молекулярных структурах; систематизированные значения хим. сдвигов ядер ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt в спектрах полученных соединений можно использоваться при идентификации координационных соединений.

Однако наиболее важным является то, что в диссертационной работе не только получено большое число новых экспериментальных данных, но на их основе выявлены закономерности синтеза и строения дитиокарбаматных и дитиофосфатных координационных соединений Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl.

Практическая значимость диссертационной работы связана прежде всего с ее целями, задачами и выбором объектов исследования. Автором разработаны методические приемы одностадийного хемосорбционного синтеза полиядерных и гетерополиядерных КС золота(III), золота(III)-кадмия и меди(II)-таллия(I), основанного на взаимодействии свежееосажденных дитиокарбаматов соответствующих металлов с ионами меди(II) и золота(III) в растворах. Полученные в работе структурные данные и предложенные методологические аспекты использования методов ЯМР и ЭПР для идентификации и расшифровки строения КС можно использовать в лекционных курсах по координационной химии и в практике научных исследований.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Т.А. Родиной содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня. Диссертация состоит из введения, шести глав, включая обзор литературы, выводов, списка цитированной литературы (362 ссылки) и

приложения. Изложение и обсуждение полученных результатов проведено на высоком научном уровне. Достоинством работы является то, что каждую главу завершают краткие выводы, что усиливает восприятие представленного материала.

Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором экспериментального исследования.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. На с. 48 обзора литературы автор приводит определение термина «аддукт». Однако термины «аддукт» и «аддуктообразование» не вполне соответствуют описанным в работе реакциям и образующимся соединениям. По сути, речь идет о превращении димерных однороднолигандных КС в моноядерные разнолигандные за счёт разрушения димера: из трёх соединений образуются два новых. Например, моноядерные соединения $[Zn\{NH(CH_2)_5\}(S_2CNR_2)_2]$ (с. 235, рис. 62 и т.п.) получены из соответствующих димерных молекул диалкилдитиокарбаматов цинка, при этом значение координационного числа ц. иона цинка не меняется (КЧ = 5).
2. Табл. 29 (с. 258). Для более детального обсуждения результатов сорбционных экспериментов следовало бы указать значения рН реакционных смесей (изменение при увеличении добавленного количества кислого раствора золота) и исходных мольных соотношений золота и кадмия, а также, каким методом и с какой точностью «исследовались стехиометрические соотношения». В клетке этой таблицы, соответствующей соединению IX, концентрации Au^{3+} равной 8,34 мг/мл, и 30 мин, стоит величина степени извлечения 1,4%. Это является опечаткой или имеет химический смысл?
3. На с. 269 указано, что «для полной структурной идентификации образующихся соединений из среды органических растворителей были получены кристаллы гетерополиядерных комплексов XLIX–LVII и полиядерных комплексов LVIII–LXVI, молекулярные и кристаллические структуры которых были разрешены методом РСА». Однако в хемосорбционных экспериментах образование полиядерных соединений золота(III)-кадмия и золота(III) протекало в кислых водных растворах. Различия в условиях получения могло привести к различному строению образующихся КС. Для подтверждения идентичности хемосорбционных осадков и кристаллических продуктов XLIX–LXVI следовало бы сопоставить экспериментальные рентгенограммы осадков с теоретически рассчитанными по данным РСА.
4. Раздел VI.5 (с. 309). При обсуждении результатов термической деструкции гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия (XLIX–LVII) сделан вывод, что «единственным продуктом термических превращений во всех случаях является

элементарное восстановленное золото». По-видимому, для подтверждения этого вывода следовало бы привлечь дополнительные методы исследования, чтобы исключить загрязнение золота кадмием. Известно (Справочник «Диаграммы состояния двойных металлических систем». Т. 1 с. 330), что на диаграмме золото–кадмий со стороны золота существует достаточно протяженная область твердых растворов.

5. В разделе «Экспериментальные методы» подразделы «П.3.7 Рентгенодифракционные измерения» и «П.3.8 Порошковая рентгенография» относятся к одному и тому же методу, но для разных объектов. А подраздел «П.3.5 Элементный микроанализ» следовало бы назвать «Рентгеновский микроанализ», поскольку методом традиционного элементного микроанализа определяют содержание углерода, водорода, азота и серы.

6. В работе решены структуры 32 новых соединений, но в Кембриджский банк структурных данных депонированы только 20 структур (с. 87).

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Т.А. Родиной.

Заключение

Диссертационная работа Родиной Т.А. является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Результаты работы представлены в 60 публикациях, в том числе в 1 монографии, 38 статьях (из них 31 – в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ), 21 статье и тезисах докладов в сборниках материалов международных конференций и симпозиумов. Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

С результатами диссертационной работы Родиной Т.А. следует ознакомить специалистов ИНЭОС РАН, ИМЕТ РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, СПбГУ, РХТУ, ДВГУ, ИФП РАН, ИМОХ РАН, Физико-химический Институт им. А.В. Богатского НАН Украины, РНЦ «Курчатовский институт».

Таким образом, диссертационная работа Татьяны Андреевны Родиной является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны методы синтеза и выявлены закономерности изменения состава, строения, термической устойчивости и хемосорбционных свойств в рядах синтезированных координационных соединений элементов 10-12 групп и таллия с дитиолигандами, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области неорганической химии, что соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора

наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв подготовила

Зам. зав. лабораторией химии координационных соединений
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
д.х.н., профессор

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,

строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Телефон: +7(495)9393836

Электронный адрес: kuzmina@inorg.chem.msu.ru



Кузьмина Н.П.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 8 от 28 марта 2016г.

Заведующий кафедрой неорганической химии

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

профессор



Шевельков А.В.

Ученый секретарь

кафедрой неорганической химии

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

кхн



Маркелова М.Н.

Зам. декана химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н., профессор



Тишков В.И.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,

строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Телефон: +7(495)9394333

Электронный адрес: zamdekana07@gmail.com