

## О Т З Ы В

на автореферат 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

Диссертационная работа Родиной Т.А. посвящена синтезу и исследованию дитиокарбаматных и дитиофосфатных координационных соединений переходных металлов. Сочетание в составе комплексов ионов металлов с электроноакцепторными свойствами и дитиолигандов с электронодонорными свойствами приводит к реализации координационных полиэдров различных типов геометрии, а способность дитиолигандов выполнять различные структурные функции (монодентатную, бидентатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или смешанную) позволяет получать координационные соединения различных структурных типов: от моноядерных комплексов до сложных супрамолекулярных ансамблей. Детальное исследование их структурной организации молекулярного и надмолекулярного уровня, установление электронного строения, изучение спектральных и термических свойств представляет несомненный интерес для современной координационной химии. Кроме того, постоянно расширяется и область их практического применения: помимо традиционного использования в процессах флотационного обогащения сырья, в процессах вулканизации каучука, в качестве пестицидов, в последнее время дитиокомплексы широко используются и в медицине, как эффективные радиопротекторы и препараты с антибактериальной активностью. Поэтому актуальность диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Автором выполнен большой объем экспериментальной работы, включающий синтез более 50 новых соединений, структурные данные 32 из которых включены в КБСД. Для получения ряда гомо- и гетерометаллических дитиокарбаматных комплексов меди(II)-таллия(I), золота(III), золота(III)-кадмия, автором разработан новый синтетический подход, основанный на хемосорбционном взаимодействии свежееосажденных дитиокарбаматов металлов с ионами меди(II) или золота(III) в растворах. Кроме того предложен новый способ получения аддуктов дитиокарбаматных комплексов абсорбцией органических оснований из газовой фазы поликристаллическими образцами комплексов. Разработаны методические приемы получения магнитноразбавленных модельных систем, моделирующих различные типы структурной неоднородности дитиокарбаматных комплексов меди(II). Изучение структурной организации, электронного строения, термического поведения основывалось на данных самых современных методов исследования: ЭПР, мультядерная MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), РСА, СТА с применением программ компьютерного моделирования. Взаимосогласованность результатов, полученных по данным независимых методов, обеспечивает их достоверность и обоснованность научных положений и выводов.

Несомненный практический интерес представляет выявленная зависимость параметров анизотропии химического сдвига  $^{31}\text{P}$  от структурной функции дитиофосфатных лигандов при соответствии в области отрицательных значений большего значения  $|\delta_{\text{aniso}}|$  большему углу S–P–S для мостиковых лигандов, что позволяет на

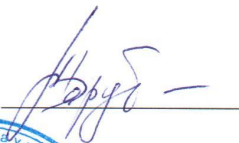
основании данных  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектроскопии устанавливать тип координации дитиофосфатных групп и проводить отнесение сигналов ЯМР к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных молекулярных структурах комплексов.

Автором установлены принципы самоорганизации супрамолекулярных структур комплексов золота(III) и золота(III)-кадмия, основанные на проявлении специфических вторичных взаимодействий невалентного типа ( $\text{Au}\cdots\text{S}$ ,  $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{S}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  и  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ ) между структурными субъединицами, роль которых выполняют изомерные комплексные катионы (моно- и биядерные), комплексные анионы, комплексные молекулы и полимерные цепи. Исследование природы невалентных взаимодействий в современной химии является актуальной задачей, поскольку именно слабые невалентные взаимодействия играют важную роль в химических реакциях при формировании переходных состояний, в процессах молекулярного распознавания, в протекании и регулировании биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью организмов.

По автореферату имеются следующие замечания: 1) при обсуждении полимерной структуры  $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$  (стр. 14, рис. 5) не рассматриваются характеристики вторичных  $\text{Ti}\cdots\text{S}$  и  $\text{Ti}\cdots\text{O}$  взаимодействий, их сравнение с длинами валентных связей и значениями ван-дер-ваальсовых радиусов соответственных пар атомов, хотя сами дополнительные связи обсуждаются в тексте и приведены на рисунке; 2) на стр. 23-24 отмечается, что при связывании из растворов катионов  $\text{Cu}^{2+}$  гексаметилендитиокарбаматом таллия(I) более 80% атомов таллия обменивается на медь. Однако этот вывод не согласуется со структурой рассматриваемого далее трехядерного медно-таллиевого комплекса, из которой ясно, что обмен произошел только в отношении трети атомов таллия (33%).

Тем не менее, отмеченные замечания, имеющие частный характер, не снижает общую высокую оценку представляемого диссертационного исследования. Таким образом, диссертационная работа Татьяны Андреевны Родиной представляет законченное научное исследование, которое по актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор,  
старший научный сотрудник управления  
научной и инновационной деятельности  
Южно-Уральского государственного  
университета

 В.В.Шарутин

