

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Т.А. Родиной «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

Хелатные комплексы металлов с дитиолигандами на протяжении многих лет привлекают пристальное внимание исследователей. Особый интерес представляют особенности пространственного и электронного строения, а также внутримолекулярной динамики названных координационных соединений. В последние примерно пятнадцать – двадцать лет наблюдается заметное увеличение интенсивности исследований упомянутых выше хелатов в связи развитием методов, применяемых для изучения строения и динамики многоэлектронных (молекулярных) систем. Среди современных методов исследования молекулярного строения вещества особое место занимают методы, основанные на использовании специфических свойств атомных ядер и их электронных оболочек, – методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исключительная информативность этих методов и все возрастающая универсальность спектрометров магнитного резонанса при их использовании в повседневной практике делают эти методы главенствующими в широком аспекте научных исследований. Не удивительно, что довольно быстро выше упомянутые методы нашли успешное применение, прежде всего, в физике и химии при проведении исследований фундаментального характера.

Все усиливающийся интерес исследователей к координационным соединениям металлов с серосодержащими органическими реагентами связан также со значительным потенциалом их прикладного использования. В связи с этим



здесь можно упомянуть технологии для разделения и очистки веществ, медицину, аналитическую химию, сельское хозяйство, обогащение руд цветных металлов и другие области человеческой деятельности. Поэтому тема диссертационной работы Т.А. Родиной **представляется вполне актуальной**. В ней нашли отражение результаты систематических исследований, направленных на разработку методов синтеза новых поли-, гетерополиядерных дитиокарбаматных, дитиофосфатных  $d^8$ - $d^{10}$ -металлов, изучения их строения (пространственного и электронного), внутримолекулярной динамики, а также физико-химических свойств. Здесь уместно будет отметить, что рецензируемая работа выполнена по плану научных исследований, в течение многих лет руководимых профессором А.В. Ивановым.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, включающего 362 публикации, и приложения. Во введении кратко сформулированы цель и задачи исследования, актуальность, научная и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации систематизированы литературные данные по результатам исследований молекулярного строения координационных соединений ряда металлов с серосодержащими лигандами. Предпочтение отдано публикациям, авторы которых для указанной цели использовали рентгеноструктурный анализ. Это вполне естественно, так как данный метод наиболее эффективен при изучении пространственного строения молекул в твердой фазе. Проведен также анализ работ, посвященных исследованию полиядерных и гетерополиядерных комплексов с дитиолигандами методом ЭПР. Отдельно следует выделить раздел 1.3, посвященный анализу публикаций по аддуктообразованию бис-хелатных комплексов переходных металлов в конденсированном состоянии и эффектам сольватации с их участием. В конечном счете материал именно этого раздела, а также первых двух (1.1 и 1.2) позволил Т.А. Родиной сформулировать цели и задачи диссертационного исследования.



Вторая глава диссертации отведена описанию экспериментальной части выполненных Т.А. Родиной исследований. В связи с этим достаточно подробно представлена синтетическая часть работы, эксперименты по проведению спектральных исследований методами ЭПР и ЯМР, по дифрактометрии и синхронному термическому анализу. Впечатляет объем экспериментальной работы, выполненной автором рецензируемой диссертации. Особенно хотелось бы отметить спектральную информацию, связанную с детектированием и анализом мультиядерных спектров ЯМР полученных Т.А. Родиной координационных соединений в твердой фазе. К моменту начала выполнения исследований, результаты которых отражены в диссертации Т.А. Родиной, использование указанных спектров носило в достаточной степени эпизодический характер, по крайней мере, для изучения строения и внутримолекулярной динамики координационных соединений. К настоящему времени ЯМР твердой фазы получил достаточно широкое распространение. Определенный вклад в это внесен и Т.А. Родиной.

В третьей главе изложены результаты, полученные в процессе исследования новых представителей диалкилдитиофосфатов платины, цинка, таллия, золота на основе спектров ЯМР с использованием методики вращения исследуемых образцов под «магическим» углом (спектроскопия MAS ЯМР). Специфика указанных многоэлектронных (молекулярных) систем связана с тем, что в них бидентантные лиганды выполняют различные структурные функции. Получению информации о молекулярном строении исследованных объектов предшествовал этап детектирования сигналов от ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{195}\text{Pt}$  и их расшифровка с использованием математического моделирования. В частности, найдены параметры анизотропии химического сдвига ядра атома фосфора, установлен тип симметрии тензора экранирования ядер  $^{31}\text{P}$  и  $^{195}\text{Pt}$ . Эти и другие спектральные характеристики ЯМР-сигналов (значение химических сдвигов, мультиплетность, относительные интенсивности резонансных линий) позволили доказать существование поляядерного O,O'-ди-циклогексилдитиофосфатного комплекса таллия(I),  $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$  в виде двух кристаллических



модификаций. Для всех DtpH лигандов установлен терминально- $\mu_3$ -мостиковый способ координации. В препаративно выделенных новых кристаллических координационных соединениях  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$  и  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$  основной структурной единицей является нецентросимметричная биядерная молекула, в которой атомы золота связаны двумя мостиковыми лигандами DtpH и внутримолекулярными связями Au...Au. Дитиофосфатные лиганды в комплексах платины состава  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$  проявляют структурную эквивалентность и координированы к комплексообразователю анзобидентатно-терминально. Сделанные в третьей главе на основе спектров MAS ЯМР выводы о молекулярном строении были подтверждены рентгеноструктурными и термографическими исследованиями.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) очень часто является главенствующим в изучении молекулярного строения систем с открытыми оболочками, к которым относятся парамагнитные координационные соединения. Широкое распространение получил методический прием, при котором парамагнитные молекулы внедряются в диамагнитную матрицу. При этом не только удается улучшить качество спектров ЭПР, но и получить структурную информацию как о парамагнитном центре, так и диамагнитной матрицы. Именно таким образом Т.А. Рординой были выполнены исследования полиядерных и гетерополиядерных комплексов металлов с дитиокарбаматными лигандами, результаты которых отражены в четвертой главе диссертации. Для получения дополнительной информации о молекулярном строении исследованных комплексов использовалась методика порошковой рентгенографии и MAS ЯМР спектры от ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  необогащенных образцов. Было установлено, что комплексы цинка, кадмия и ртути(II) с рядом дитиокарбаматных лигандов обнаруживают способность к образованию мономерных плоско-квадратных,  $[\text{Me}(\text{Dtc})_2]$ , и димерных комплексов неплоскостного строения,  $[\text{Me}_2(\text{Dtc})_4]$ . Следствием одновременного присутствия в образцах молекул обоих структурных типов является формирование полиядерных образований типа межмолекулярных ассоциатов общего состава  $[\text{Me}_2(\text{Dtc})_4 \cdot n\text{Me}(\text{Dtc})_2]$  ( $n$



= 1–4). При этом в соответствующих магнитноразбавленных системах медь(II) образует гетерополиядерные соединения, являющиеся результатом замещения одного из атомов непарамагнитных металлов на атом меди в составе «димерной» или «мономерной» части полиядерного кооплекса. Необходимо отметить также синтез и установление пространственного строения N,N-циклопентаметилендитиокарбаматного комплекса таллия(I), полиядерная структура которого формируется при участии трех типов биядерных молекул общего состава  $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]$ .

В пятой главе отражены результаты, полученные Т.А. Родиной при исследовании процессов аддуктообразования и сольватации, характерных для дитиокарбаматных комплексов переходных металлов. В связи с этим были синтезированы аддукты указанных комплексов, а также их сольваты, включающие в кристаллическом состоянии внешнесферные молекулы бензола, толуола, четыреххлористого углерода, морфолина. Как и в случае исследований, отраженных в предыдущей главе, исследования процессов аддуктообразования и сольватации проводились с использованием спектроскопии ЭПР, а также мультиядерного ЯМР. Наиболее значимые, по моему мнению, результаты, отраженные в пятой главе, можно свести к следующим пунктам. 1) Количественная абсорбция пиридина поликристаллическими образцами диэтилдитиокарбаматов цинка и меди(II) приводит к образованию аддуктов, составленных из двух моноядерных структурнонеэквивалентных молекул, различающихся характером связей в дитиокарбаматных группах. 2) Геометрия координационных полиэдров меди(II), цинка, кадмия в исследованных аддуктах является промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой. 3) Сольватация аддуктов сопровождается образованием супрамолекулярных соединений клатратного типа; при этом сольваты характеризуются наличием упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами.



Важный аспект применения дитиокарбаматных комплексов состоит в возможности их использования в качестве хемосорбентов для извлечения и концентрирования из растворов благородных металлов. Указанная практическая значимость названных выше комплексов послужила, по моему мнению, причиной проведения исследований, результаты которых отражает содержание шестой главы. Объектом исследования являлись синтезированные Т.А. Родиной новые гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия и полиядерные комплексы золота(III). Установлена индивидуальность формы связывания золота(III) сорбентами. Супрамолекулярный уровень образующихся гетерополиядерных и полиядерных комплексов формируется за счет невалентных вторичных взаимодействий и характеризуется структурным многообразием. Единственным продуктом термической деструкции гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия и полиядерных комплексов золота(III) является элементарное восстановленное золото.

**Научная новизна исследований.** Ниже приведены наиболее важные, полученные Т.А. Родиной результаты в процессе выполнения диссертационного исследования.

1. Доказано образование межмолекулярных комплексов (аддуктов) состава  $[M(B)(Dtc)_2]$  ( $M = Zn, Cd, {}^{63/65}Cu$ ;  $B = NHR_2, Py, Mf, Pip$ ) при абсорбции N-донорных органических оснований из газовой фазы кристаллическими порошками комплексов состава  $[M_2(Dtc)_4]$  ( $M = Zn, Cd, {}^{63/65}Cu$ ). На основании детального анализа спектров ЭПР и MAS ЯМР ( ${}^{13}C, {}^{15}N$ ) показана способность аддуктов  $[M(Py)(EDtc)_2]$  и  $[M(Pip)(MDtc)_2]$  к образованию двух изомерных молекулярных форм.
2. Проведен полный анализ детектированных ЯМР-сигналов от ядер фосфора, что позволило определить параметры анизотропии химического сдвига этого ядра и тип симметрии тензора экранирования  ${}^{31}P$ . Показано, что полученные спектральные характеристики ЯМР-сигналов могут использоваться для структурного анализа полиядерных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов молекулы O,O'-диалкилдитиофосфатов. Совместный



анализ параметров данных MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  и РСА позволил установить существование в виде двух кристаллических модификаций комплексов состава  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{secC}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и  $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ . Структурно охарактеризован N,N-циклогексаметилендитиокарбамат меди(II), являющийся первым представителем дитиокарбаматных комплексов меди(II) с необычным типом структурной организации за счет проявления координационной полимерии.

3. Синтезированные и исследованные гетерогенные системы характеризуются хемосорбционным связыванием золота из растворов с последовательным образованием двух типов индивидуальных форм связывания золота(III): гетерополиядерные соединения золота(III)–кадмия и полиядерные соединения золота(III). Невалентные вторичные взаимодействия ( $\text{Au} \cdots$ ,  $\text{Au} \cdots \text{Cl}$  и  $\text{S} \cdots \text{Cl}$ ) и аурофильные связи ( $\text{Au} \cdots \text{Au}$ ) определяют сложный характер супрамолекулярной самоорганизации и структурное многообразие образующихся соединений.
4. Современными методами магнитного резонанса получен и систематизирован достаточно обширный банк спектральной информации. Особенно важной представляется та часть информации, которая получена методами ЯМР высокого разрешения исследованных объектов, находящихся в твердой фазе. Показана возможность использования такого банка для изучения тонких деталей пространственного и электронного строения сложных молекулярных систем.
5. Синтезировано более пятидесяти комплексных соединений с дитиокарбаматными и дитиофосфатными лигандами, включая полиядерные, гетерополиядерные, межмолекулярные комплексы и сольваты. Проведен детальный анализ ЯМР- и ЭПР-спектральных характеристик синтезированных объектов. Рентгеноструктурные данные тридцати двух из вновь синтезированных комплексов включены в структурную базу данных Кембриджского университета.



Изложенные в диссертации А.Т. Родиной научные положения и выводы **достоверны и обоснованы**, что достигается использованием основополагающих химических представлений, подробным обзором экспериментальных и теоретических результатов других исследователей, а также глубоким анализом полученных данных, основанном на современных методах исследования строения и динамики молекулярных (многоэлектронных) систем сложного строения.

Замечания по тексту диссертации.

1. Автор рецензируемой диссертации практически постоянно стремится подтвердить выводы, сделанные на основе спектральных данных, результатами РСА. Мне кажется, что в ряде случаев такое стремление не обязательно из-за однозначности интерпретации спектров, получаемых методами магнитного резонанса.

2. В целом ряде случаев на приведенных спектрах не указано отнесение резонансных сигналов, хотя в тексте оно есть. Это обстоятельство затрудняет возможность воспринимать приводимые автором диссертации доводы в отношении интерпретации экспериментальных данных.

3. В работе обсуждаются разнообразные дитиокарбаматные комплексы, как с диалкилзамещенными дитиокарбаматными лигандами, так и с лигандами, включающими циклические фрагменты. В связи с этим возникает вопрос: оказывают ли влияние алкильные заместители при атоме азота на структуру образующихся комплексов?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Результаты, полученные автором, известны специалистам в данной области, как по публикациям автора в ведущих научных журналах, так и по выступлениям на российских и международных конференциях. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Материалы исследований полностью опубликованы. Диссертация содержит оригинальные результаты, соответствующие мировому уровню. Они представляют значительный вклад в физико-химию координационных соединений.



Таким образом, диссертация Т.А. Родиной «ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  $d^8$ - $d^{10}$ -МЕТАЛЛОВ С ДИТИОЛИГАНДАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИНЦИПЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент д.х.н., профессор, Заслуженный Деятель науки РФ, профессор ФГБОУ ВПО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83),

E-mail: [vladim.voronov1945@yandex.ru](mailto:vladim.voronov1945@yandex.ru) , телефон (3952)40-51-75

В.К. Воронов

23. 03. 2016 года.

