

Отзыв

официального оппонента по диссертационной работе Н.В. Хитрича «Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта (II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Комплексы переходных металлов, в частности кобальта (II, III), с производными дитиокарбамовой кислоты – хелатообразующими S-, N-донорными лигандами, представляют несомненный интерес в качестве объектов исследования в связи со специфическими свойствами (высокая реакционная способность, различные виды биологической активности), обеспечивающими широкое практическое использование этой группы соединений. Несмотря на значительное число публикаций, посвященных различным аспектам химии дитиокарбаматных комплексов кобальта (II, III), ряд вопросов, связанных с участием дитиокарбаматных комплексов кобальта (III) в редокс-процессах, продолжают оставаться предметом дискуссии. В этой связи тематика диссертационной работы Н.В. Хитрича, ориентированная на выяснение особенностей взаимодействия солей кобальта (II) с дитиокарбаматами щелочных металлов и тиурамдисульфидами, а также дитиокарбаматов кобальта (III) с галогенами, изучение свойств и возможностей практического использования полученных соединений, представляется актуальной.

Диссертационная работа Н.В. Хитрича выполнена на кафедре общей химии и полимеров Одесского национального университета им. И.И. Мечникова в рамках госбюджетной темы «Нові рішення у створенні синтетичних аналогів природних біологічно активних речовин на основі координаційних сполук металів» (№ ГР 0112U001745) и темы «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа для розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875, координується Научным советом НАН Украины по проблеме «Неорганическая химия»), соисполнителем которых являлся диссертант.

Материалы диссертации представлены в четырех разделах. Первый раздел – обзор литературы (211 ссылок), посвященный анализу известных данных, относящихся к способам синтеза, строению и свойствам дитиокарбаматных комплексов Co(II, III), составу и строению продуктов взаимодействия солей Co(II) с тиураммоно- и дисульфидами. Автор отмечает, что условия образования и строение дитиокарбаматов Co(II), как и вопросы состава и строения продуктов взаимодействия солей Co(II) с тиурамами изучены явно недостаточно. Перечисленные вопросы являются основными задачами, решаемыми в работе Н.В. Хитрича, которая посвящена также изучению каталитических свойств и биологической активности синтезированных комплексов Co(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты.

Раздел 2 является экспериментальной частью работы и содержит сведения об использованных реагентах, методиках синтеза и очистки дитиокарбаматов натрия, тиурамдисульфидов, предложенных методиках синтеза дитиокарбаматов Co(II, III), методиках получения продуктов взаимодействия дитиокарбаматов

Co(III) с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2), комплексов Co(II) с тиурамдисульфидами, методах исследования (элементный анализ, ТСХ, РСА, РФА, ИК-, электронная, рентгеноэлектронная, рентгеновская SK_β -эмисионная и EXAFS-спектроскопия, масс-спектрометрия, кондуктометрия, дилатометрия, вискозиметрия реометрия, магнетохимия, термогравиметрия, полуэмпирические расчеты по методу AM1).

В разделах 3, 4 представлены результаты собственных исследований автора. Впервые обнаружено, что состав продуктов взаимодействия солей Co(II) с дитиокарбаматами натрия в атмосфере воздуха регулируется природой растворителя: в водной среде образуются комплексы кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$ ($[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$), а в среде органических растворителей (метанола, этанола, ацетона, ацетонитрила) – комплексы кобальта(III) состава $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$. Причем, стабильные в твердом состоянии комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ при растворении в органических растворителях самопроизвольно окисляются до комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$. Синтезированные соединения охарактеризованы спектральными методами и данными термогравиметрии, строение комплекса $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ с искаженным октаэдрическим окружением атома кобальта установлено методом РСА. Дифференцировано протекают реакции комплексов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с галогенами. Так, взаимодействия с I_2 приводит к молекулярным комплексам кобальта(III) состава $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, в которых, судя по данным РСА для соединения $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, реализуются контакты (в том числе очень короткие) между атомами йода и серы (расстояния $\text{I} \cdots \text{S}$ 3.836 – 3.144 Å). При этом координационный полиэдр CoS_6 имеет геометрию тетраэдрически искаженного октаэдра с существенным перераспределением длин связей Co–S (2.2786 – 2,2600 Å). Интересно отметить, что в среде ДМФА и ацетонитрила комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ ведут себя как электролиты вследствие образования ионных ассоциатов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3 \cdots \text{I}]^+ [\text{I}_3]^-$ и продуктов их диссоциации. В случае реакций $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с Cl_2 и Br_2 продуктами являются соли кобальта(II) $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Согласно данным спектральных исследований и магнитных измерений, ионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ имеют тетраэдрическое строение.

Впервые показано, что особенностью взаимодействия тиурамдисульфидов $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ с солями кобальта(II) является образование смеси комплексов $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). В случае реакции с участием CoI_2 одним из продуктов взаимодействия является комплекс $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$, охарактеризованный методом РСА. Особенность структуры $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ заключается в мостиковой функции молекулы I_2 , связывающей две металлохелата в димерный ассоциат за счет контактов $\text{I} \cdots \text{S}$.

Прикладные аспекты работы Н.В. Хитрича достаточно разноплановы и связаны с результатами изучения дитиокарбаматов кобальта(III) в качестве каталитических агентов в реакции радикальной полимеризации стирола, выяснением возможности использования комплексов $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ как активаторов и ускорителей вулканизации и добавок для улучшения свойств резиновых смесей. Кроме перечисленных направлений, комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ были исследованы в качестве модификаторов каталитических свойств ферментов и бактерицидных агентов. Полученные автором результаты вполне определенно

демонстрируют перспективность использования изученных соединений в процессах синтеза и переработки полимерных материалов.

По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. Утверждение «...именно природа растворителя является определяющим фактором самопроизвольного окисления дитиокарбаматов кобальта(II) до кобальта(III)» (стр. 63) не следует из предыдущего текста раздела, где отмечается, что «...при растворении в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон и др., ... дитиокарбаматы кобальта(II) ... легко окисляются кислородом воздуха до дитиокарбаматов кобальта(III)». Где же здесь влияние природы растворителя, если для растворителей различной природы эффект один и тот же?
2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах дитиокарбаматов кобальта(II) при $359 - 372 \text{ см}^{-1}$ к колебаниям $\nu(\text{Co-S})$ (табл. 3.3, стр. 66) никак не аргументируется. Аналогичная ситуация имеет место и в случае спектров роданидных солей $[\text{Co}(\text{RRDitc})_4](\text{NCS})_2$ (стр. 120), где к колебаниям $\nu(\text{Co-S})$ отнесены полосы уже в ином частотном диапазоне при 308 и 303 см^{-1} .
3. Автор никак не комментирует возможные причины существенных различий в длинах связей Co-S в структуре комплекса $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (стр. 71). Не ясна также целесообразность проведения РСА для $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (стр. 71, табл. 3.5, стр. 72), ранее уже изученного японскими авторами [73]. Если результатом проведенного РСА явилось уточнение структуры комплекса, либо была охарактеризована его новая структурная модификация, то это следовало как-то оговорить в тексте.
4. Склонность дитиокарбаматов к процессам окисления в ходе проведения термогравиметрических экспериментов в атмосфере воздуха обедняет ценность получаемой информации (табл. 3.8, стр. 78-79), в частности, в плане сравнения относительной термической устойчивости комплексов. Более целесообразным представляется осуществление хотя бы части этих экспериментов в защищенной атмосфере (азота, гелия).
5. В табл. 3.7 (стр. 75) не приведены значения погрешностей в определении длин связей в известных структурах дитиокарбаматов кобальта(III). Это же относится и к данным табл. 3 автореферата (стр. 9).
6. Очевидно, что при обсуждении данных термогравиметрии комплексов $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (стр. 104) можно говорить лишь о схемах термического разложения, но не о механизме: у автора для этого просто не хватает соответствующих экспериментальных данных. В частности, рассуждения об интермедиатах процессов термического разложения комплексов (стр. 80, 81) носят исключительно предположительный характер.
7. При описании масс-спектров комплексов $\text{RR}'\text{Tmi}[\text{I}_3]$ (стр. 112) автор допускает неточность, относя пик иона с $m/z = 254$ к молекуле I_2 , а не к молекулярному иону $[\text{I}_2]^+$.
8. При всей несомненной теоретической ценности результатов изучения каталитической активности комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$

в реакции полимеризации стирола при умеренных температурах (раздел 4.1) остается открытым вопрос, в какой степени изученные соединения могут составить конкуренцию применяемым на практике катализаторам. Ведь эти данные позиционируются в диссертации как имеющие практическое значение.

Следует, однако, иметь в виду, что перечисленные замечания имеют в большей степени характер пожеланий, не являются принципиальными и не снижают общего, безусловно, положительного впечатления о диссертации Н.В. Хитрича. Представленная работа – зрелое исследование опытного разносторонне подготовленного специалиста, уверенно владеющего приемами синтетической неорганической химии и комплексом современных физико-химических методов исследования. Диссертационная работа Н.В. Хитрича в целом является законченным экспериментальным исследованием, результаты которого обладают существенными элементами научной новизны и имеют определенные перспективы прикладного использования. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов диссертации обеспечены: проведением сравнительного анализа результатов независимых физико-химических методов исследования (в частности, состав комплексов – данные элементного анализа, масс-спектрометрии; строение комплексов – данные РСА, ИК-, EXAFS-, рентгеноэлектронной спектроскопии); предварительным обсуждением основных результатов работы на многочисленных конференциях различного уровня, в том числе на международных XVII – XIX, XXI, XXII, XXV Чугаевских конференциях по координационной химии (1990, 1996, 1999, 2003, 2005, 2011 гг.). Отметим и высокий уровень публикаций в периодической печати по теме диссертации, включающих 6 статей в авторитетных журналах РАН с импакт-фактором. Текст диссертации хорошо отредактирован, читается легко и с интересом, претензий к стилистике изложения нет.

Автореферат диссертации и публикации автора с достаточной полнотой отражают содержание работы, содержание диссертации и автореферата адекватны.

С учетом вышеизложенного считаю, что работа Н.В. Хитрича соответствует требованиям пунктов 9, 11 постановления Кабинета министров Украины № 567 от 24 июля 2013 г. о «Порядке присуждения научных степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д.х.н., профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии
Одесского национального медицинского университета

