

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Никиты Александровича Богачева

«Состав, структура и условия формирования кристаллосольватов в системах соль d-элемента – бинарный кислороддонорный растворитель», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационное исследование Никиты Александровича Богачева посвящено изучению процессов, протекающих при формировании сольватов из тройных систем, содержащих соли переходных металлов CuX_2 , NiX_2 , CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$) и пару из кислородсодержащих растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФ), диметилацетамид (ДМА), 1,4-диоксан (ДО), а также вода. Исследование продолжает большой цикл работ, проводимый в Институте химии Санкт-Петербургского Государственного Университета. Данная работа, впрочем, как и весь цикл исследований, поддержан грантами РФФИ №14-03-01003 («Генезис химических форм в гетерогенных водно-солевых системах») и 15-03-05139 («Равновесные и лазерно-индуцированные процессы в многокомпонентных системах, содержащих ионы 3d-металлов»). Часть исследований проводилась в рамках гранта немецкой стипендиальной программы DAAD в сотрудничестве с собственной программой СПбГУ и грантом европейской программы ACTINET'13.

Следует отметить, что тематика работы имеет долгую историческую подоплеку и первоначально связывалась с попытками установить количественную связь между растворимостью вещества и природой растворителя. В связи с этим следует отметить уравнение идеальной растворимости Шредера – Ле-Шателье, в котором растворимость определялась только свойствами растворяемого вещества, и уравнение Борна, учитывающее взаимодействие ионов растворенного вещества и растворителя. В уравнении Борна впервые появилась связь между концентрацией растворенного вещества и диэлектрической проницаемостью растворителя. Позже для малорастворимых неорганических соединений с низкой молекулярной массой было получено уравнение, связывающее их растворимость S с диэлектрической проницаемостью ϵ неводного растворителя уравнением $\lg S = c/\epsilon + \text{const}$. В то же время было показано, что растворимость солей от значения ϵ зависит неоднозначно: она может, как расти, так и уменьшаться с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. Кроме того, известны случаи, когда для смешанных растворителей переменного состава при определенном значении ϵ растворимость может достигать максимума, а затем резко падать. Впоследствии к объяснению непростых и неоднозначных зависимостей растворимости солей от природы растворителя стали привлекать теорию жестких и мягких кислот и оснований

Пирсона и концепцию донорных и акцепторных чисел Гутмана. Однако до сих пор нет однозначных представлений, позволяющих надежно предсказывать поведение солей в различных растворителях. Это связано с тем, что не учитываются такие факторы, как геометрия молекул растворителя, возможность изменчивости координационного числа атома металла, наличие нескольких конкурирующих донорных центров в некоторых растворителях, возможность протекания неучтенных реакций между растворителем и растворенным веществом, в частности, образование внешнесферных комплексных соединений. Так, например, молекула диметилсульфоксида может выступать, и как S-, и как O-донор по отношению к ионам металлов, но известны случаи, когда во внутренней сфере комплекса часть молекул ДМСО связана с центральным атомом через атомы серы, а часть - через атомы кислорода. Кроме того, ДМСО является весьма сильным окислителем, способным превратить молекулы HCl в Cl₂, иодидный анион в молекулярный иод, а соединения меди(I) в соединения меди(II). При этом сам диметилсульфоксид восстанавливается до диметилсульфида, также обладающего способностью связываться с ионами переходных металлов. Таким образом, перед Н.А.Богачевым была поставлена крайне сложная, но интересная задача разобраться в описанных проблемах.

Рассматриваемое диссертационное исследование Н.А.Богачева состоит из введения, обзора литературы, двух глав экспериментальной части работы, разбитых на подразделы, раздела, озаглавленного, как «Основные результаты и выводы». Кроме того в работе имеется небольшой раздел, в котором Автор выражает благодарности своим руководителям и сотрудникам, с которыми он работал, список литературы и два приложения. В эти приложения в виде таблиц вынесены цифровые данные, касающиеся диаграмм равновесия изученных систем и результатов рентгеноструктурного анализа выделенных в виде монокристаллов сольватов. В работе всего 180 страниц, из которых 129 страницы занимает сам текст исследования, а 51 страницу - указанные приложения. По объему работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к квалификационным работам, выполняемым для получения ученой степени кандидата наук.

Во введении Н.А.Богачев пишет о важности исследования сольватов переходных элементов и вкладе этих работ в дело развития таких направлений современной химии, как катализ, синтез биологически активных соединений, химия координационных соединений, теория растворов. Кроме того, исследователь показывает преемственность проводимого им исследования с работами данной тематики, проводимой в СПбГУ. Во введении сформулирована цель работы, ее научная новизна, выносимые на защиту положения,

теоретическая важность и практическая значимость работы, а также охарактеризован личный вклад Автора и сведения об апробации работы.

В литературном обзоре (стр.14-45) рассмотрено 90 источников из 102, цитированных в диссертационном исследовании. Из этих ссылок 14 приходятся на работы, опубликованные в течение трех последних лет, а 12 – на публикации в российских научных журналах, в том числе с участием автора данного диссертационного исследования. Литературный обзор состоит из 13 подразделов, в которых рассмотрены свойства смешанных растворителей, сами неорганические соли, и процессы сольватации в смешанных растворителях, а также формирование кристаллосольватов. В разделе рассмотрены основные физико-химические свойства растворителей: дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, параметр структурированности по Кирквуду, донорное и акцепторное числа, а для солей - параметр мягкости, рассматриваемый Маркусом, как термодинамический количественный параметр, описывающий кислотно-основные взаимодействия, происходящие между ионом и сольватирующей его частицей растворителя. Нужно отметить, что каждый из рассмотренных параметров имеет определенные ограничения. Например, донорные числа по Гутману не всегда можно определить, поскольку, например, вместо обычного присоединения к молекуле SbCl_5 молекула этилацетата вызывает его зарядное диспропорционирование:



Существуют ограничения и в определении параметра мягкости, который связан с величиной свободной энергии Гиббса переноса соответствующего иона из водного раствора в органический. Таким образом, не существует некоего универсального параметра, позволяющего описать априори процесс сольватации солей в растворах. Важным моментом, нашедшим хорошее освещение в литературном обзоре, является рассмотрение свойств солей с точки зрения сольватации в смешанных растворителях, приводящее к образованию кристаллосольватов. Эта часть обзора напрямую пересекается с вопросами координационной химии (координационной сольватации). В целом, литературный обзор адекватно и на хорошем уровне описывает современное состояние исследуемого вопроса. На взгляд оппонента, в обзоре литературы следовало бы уделить некоторое внимание вопросам классификации растворителей, поскольку в работе частично используется терминология Кольтгофа, а также рассматриваются растворители с точки зрения их участия в электронно-донорно-акцепторном взаимодействии.

Так называемая «Экспериментальная часть» (Глава 3) очень маленькая по объему, так как посвящена только описанию методов подготовки солей и растворителей, а также

краткому описанию методов определения концентрации растворенных соединений, состава кристаллосольватов и их строения. Вслед за ней начинается сама экспериментальная часть работы вместе с обсуждением полученных результатов. Рассмотрение бинарных систем, состоящих из хлоридов Cu(II), Ni(II) и Cd(II), а также из солей CdX₂ (X=Cl, Br, J) и растворителей ДМСО, ДМФ, ДМА, ДО и H₂O, показало отсутствие корреляции между растворимостью соли и донорной способностью растворителя, а также его диэлектрической проницаемостью и значением мягкости катиона. По мнению Автора для успешного решения вопроса в корреляционный анализ необходимо включать сведения о строении твердой фазы кристаллосольвата. Здесь Никита Александрович начинает внедряться в вопросы кристаллохимии координационных соединений. Как следует из представляемого материала, все выделенные в твердую фазу соединения он делит на несколько типов: на полимерные соединения, соединения «островного типа» и соединения, тип структуры которых установить не удалось. Под «островными» структурами подразумеваются двукомплексные вещества типа [ML_n][MX_m], где L - молекула растворителя, а X - анион соли. Нужно отметить, что такое формальное деление не совсем верно, поскольку любой монокристалл, например, NaCl, по существу можно рассматривать, как полимер, поскольку в нем есть определенный постоянный мотив. Введение новой сущности в виде островных структур не облегчает понимание вопроса, а только создает дополнительные вопросы, поскольку вслед за этим нововведением приходится вводить новое определение изоструктурности, отличающееся от общепринятого. Надо отметить, что рассуждения о связи растворимости пары соединений [Cd(ДМСО)₆][CdJ₄] и [Cd(ДМСО)₆][CdBr₄] с большей устойчивостью с точки зрения теории ЖМКО тетраиодокадматного аниона по сравнению с тетрабромокадматным на взгляд оппонента выглядят недостаточно убедительными. Как известно, диполярные апротонные растворители (ДМСО, ДМФ, ДМА, ДО) предпочтительно сольватируют катионы и очень слабо анионы. Кроме того, анион [CdJ₄]²⁻ имеет больший размер по сравнению с бромидным аналогом. В качестве альтернативы предложенной Автором исследования гипотезе можно рассмотреть базирующиеся на большом экспериментальном материале точку зрения К.Б.Яцимирского. По Яцимирскому нужно сравнивать радиусы катиона [Cd(ДМСО)₆]²⁺ и анионов [CdX₄]²⁻ (X = J, Br). Если соотношение в случае иодидного комплекса будет ближе к 1, чем в случае бромидного, то это может сыграть более важную роль в растворимости соединения, по сравнению с большей устойчивостью в диметилсульфоксидном растворе тетраиодокадматного аниона. Следует отметить, что проводимая Никитой Александровичем идея о связи растворимости ряда соединений с прочностью катионной или анионной составляющей сольвата нуждается в подкреплении, по крайней мере, большей статистикой с привлечением других солей металлов. По мнению оппонента, следует с большой осторожностью относиться к использованию

диссертантом термина «закономерности» при наличии не слишком объемного экспериментального материала, в котором к тому же имеются отклонения от провозглашаемых закономерностей (стр.62).

Наиболее объемная и сложная часть исследования Н.А.Богачева посвящена равновесию раствор - твердая фаза в тройных системах. В работе изучены системы: CuCl_2 – ДМСО – ДМА, CuCl_2 – ДМСО – ДО, CuCl_2 – ДМА – ДО, NiCl_2 – ДМСО – ДМА, NiCl_2 – ДМСО – ДО, CdCl_2 – ДМСО – ДО, CdCl_2 – ДМА – ДО, CdCl_2 – ДМА – ДМФ, CdCl_2 – ДМСО – H_2O , CdCl_2 – ДМА – H_2O , CdCl_2 – ДМФ – H_2O , CdCl_2 – H_2O – ДО, CdBr_2 – ДМСО – ДО, CdBr_2 – ДМА – ДМФ, CdBr_2 – ДМСО – H_2O , CdBr_2 – ДМА – H_2O , CdBr_2 – ДМФ – H_2O , CdBr_2 – H_2O – ДО, CdJ_2 – ДМСО – ДМА, CdJ_2 – ДМСО – ДМФ, CdJ_2 – ДМСО – ДО, CdJ_2 – ДМА – ДО, CdJ_2 – ДМА – ДМФ, CdJ_2 – ДМСО – H_2O , CdJ_2 – ДМА – H_2O , CdJ_2 – ДМФ – H_2O , CdJ_2 – H_2O – ДО, CdSO_4 – ДМСО – H_2O , CdSO_4 – ДМА – H_2O , CdSO_4 – ДМФ – H_2O , CdSO_4 – H_2O – ДО. Если пересчитать приведенные здесь тройные системы, то их окажется 31. В диссертации и автореферате сообщается, что исследовано всего 27 тройных систем. Интересно, чем вызвано такое расхождение.

Анализ приведенного в работе материала показывает, что в трехфазной системе с изменением количественного соотношения растворителей изменяется состав сольвата. Вхождение во внутреннюю сферу соединений CdCl_2 и CdBr_2 молекул ДМА и ДМФ подтверждено с помощью метода ИК спектроскопии, а кроме того, состав и строение 13 сольватов установлено методом рентгеноструктурного анализа. Есть вопрос к данным рентгеноструктурного анализа. На стр.160 приведена формула сольвата **2.3**: $\{[\text{Cd}(\text{DMA})_6](\text{Cd}_5\text{J}_{12})_n\}_m$, а чуть ниже приведена его брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cd}_3\text{J}_6$. В тексте, в частности, в табл.23 на стр.87 сольвата с такой формулой нет, но есть формула $[\text{Cd}(\text{DMA})_6][\text{Cd}_2\text{J}_6]$, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cd}_3\text{J}_6$. Судя по тому, что катион $[\text{Cd}(\text{DMA})_6]^{2+}$ может иметь только заряд +2, а анион $[\text{Cd}_5\text{J}_{12}]^{2-}$ только -2, значение n может быть равно только 1. Зачем оно приведено? Какова истинная формула данного сольвата?

Нужно отметить большой экспериментальный материал, полученный Н.А.Богачевым. Безусловно, сложно интерпретировать полученные результаты и примеры, показывающие эту сложность можно найти в работе. Например, в системе CuCl_2 -ДМСО-ДО растворимость монотонно падает с ростом мольной доли 1,4-диоксана. Этот результат Автор связывает с более высоким донорным числом молекул ДМСО. В то же время диаграмма растворимости CuCl_2 -ДМА-ДО имеет совершенно другой вид, хотя донорные числа ДМСО и ДМА близки (29,8 и 27,8, соответственно). При этом в тексте (стр.65) и в таблице 19 (стр.68) имеются разночтения. В тексте сказано, что во всей области концентраций для системы CuCl_2 -

ДМСО-ДО выделяется сольват состава $\{CuCl_2(DMSO)\}_n$, а в таблице показано, что при мольной доле ДО (X) $0,95 < X < 1$ выделяется сольват $\{CuCl_2(DO)_{0,7}\}_n$.

Интересно сравнить результаты изучения сольватов для соединений меди(II) и никеля(II) в одинаковых системах. Для сольватов никеля(II) более характерно образование двухкомплексных соединений и соединений с определенным составом внутренней сферы, в то время как в случае сольватов меди(II) более характерно образование соединений полимерной структуры. Следует заметить, что медь(II) имеет значительно большее разнообразие координационных чисел, по сравнению с никелем(II).

Изучение тройных систем, содержащих галогениды кадмия(II) помимо всего прочего, заметно обогатило Кембриджскую базу кристаллографических данных. На взгляд оппонента наибольший интерес для обсуждения представляет так называемый «электронейтральный мономер» $[Cd(DMSO)_4CdJ_4]$ (стр.86-87). В этом нетрадиционном с точки зрения координационной химии комплексе часть лигандов должна выполнять мостиковые функции. Есть ли понимание того, как устроено это соединение? Из текста диссертации не ясно, на основании каких сведений ему приписано такое строение и как, например, отличить его от двухкомплексного соединения $[Cd(DMSO)_4][CdJ_4]$.

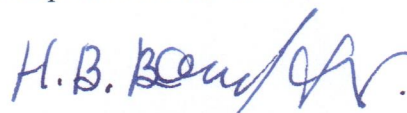
Значительный по объему и прекрасно выполненный фрагмент исследования посвящен изучению структуры части из выделенных кристаллосольватов. Полученные сведения надежно подтверждают строение части полученных соединений.

Анализируя работу в целом, следует отметить, что она имеет как теоретическое, так и практическое значение и выполнена на стыке неорганической, координационной и физической химии. С точки зрения химии координационных соединений диссертационное исследование Н.А.Богачева посвящено вопросам координационной сольватации. Актуальность диссертационного исследования определяется современными направлениями развития теории химии растворов. Результаты работы могут представлять интерес для развития катализа, жидкостной экстракции, производства новых материалов с организованной структурой. Результаты работы основаны на использовании таких методов исследования, как определения растворимости соединений с помощью элементного анализа и комплексонометрического анализа, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии. Применение этих методов обуславливает современные подходы для решения поставленных перед Автором задач. Высказанные отдельные замечания и вопросы не носят принципиального характера и не отражаются на итоговой оценке материала диссертационного исследования.

В целом, работа Никиты Александровича Богачева производит положительное впечатление. Она представляет собой законченное квалификационное исследование, удовлетворяющее критериям актуальности, научной новизны и практической значимости. Полученные соискателем ученой степени экспериментальные данные оцениваются оппонентом, как достоверные. Выводы работы обоснованы и исключают возможность плагиата. Работа написана понятным, научно и литературно грамотным языком. Некоторые части ее литературного обзора по стилю изложения напоминают фрагменты хорошей монографии. Текст автореферата соответствует тексту диссертации. Материал исследования опубликован в 8 статьях, 7 из которых изданы в старейшем российском химическом журнале – «Журнале общей химии», а еще одна в авторитетном американском журнале “Chemical Physics”. Материалы исследования докладывались в выступлениях 14 конференций, 5 из которых имеют статус международных (из них 3 – за границей, в Германии, Чехии и Швейцарии), а 6 – всероссийских. Сам автореферат и рукопись диссертации оформлены в соответствии с требованиями и стандартами, указанными в информационных документах ВАК РФ.

На основании вышеизложенного считаю, что работа Никиты Александровича Богачева соответствует критериям, сформулированным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а сам диссертант заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук, профессор.
Начальник Управления гидрометаллургии
АО «Полиметалл Инжиниринг»


Николай Владимирович
Воробьев-Десятовский

198216, Санкт-Петербург
просп. Народного Ополчения, д.2.
тел. 8 (812) 622 1557
e-mail: Vdesjatovsky@polymetal.spb.ru

4 Мая 2018 года

Подпись Н.В.Воробьева-Десятовского удостоверяю
Начальник ОК АО «Полиметалл Инжиниринг»




Н.А.Семенова