

## РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Ардану Богдану Романовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Синтез та стереохімія  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 14 березня 2018 року, протокол №9/3.

Ардан Богдан Романович 1992 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2014 році Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Хімія».

У 2017 році закінчив аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з 1 листопада 2017 року і до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка МОН України.

**Науковий керівник:** Миськів Мар'ян Григорович, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії, професор кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

Здобувач має 18 опублікованих праць за темою дисертації, з них 1 праця написана без співавторів, 0 монографій, 1 стаття у наукових фахових виданнях України, що відповідають вимогам МОН України; 4 статті – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних (ISI, SCOPUS), у матеріалах 13 тез вітчизняних та зарубіжних науково-практичних конференцій та симпозіумів, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. **Ardan B.** First N-allyl-thiadiazole copper(I)  $\pi$ -complexes: synthesis and structural peculiarities of  $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / **B. Ardan**, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Acta. Chim. Slov. – 2013. – Vol. 60, No.3. – P. 484–490.
2. Goreshnik E.A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes based on  $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$  (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E.A. Goreshnik, **B. Ardan**, G. Veryasov et al. // Journal of Organometallic Chemistry – 2016. – Vol. 810. – P. 1–11.
3. **Ardan B.** Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / **B. Ardan**, V. Kinzhybalo, Y. Slyvka, et al. // Acta Cryst. C. 73. – 2017. – P. 36–46.

### Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук, професор кафедри фармацевтичної хімії та технології лікарських засобів, завідувач кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету МОЗ України (м. Одеса) **Гельмбольдт Володимир Олегович**, дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На жаль, огляд літератури присвячений обговоренню виключно результатів структурних досліджень  $\sigma$ - і  $\pi$ -комплексів Cu(I) і не включає відомий досвід вивчення стереохімії вказаних координаційних сполук методами коливальної спектроскопії і ЯМР і спільного аналізу структурних та спектральних даних.
2. Не зрозуміло, чому автор при аналізі коливальних спектрів деяких синтезованих  $\pi$ -комплексів абсолютно не звертає увагу на віднесення коливань зв'язків Cu(I)-(C=C) – принципово важливих структурних фрагментів комплексів. При цьому виникає приваблива можливість виявлення кореляцій між структурними і спектральними параметрами комплексів.
3. Отримані в роботі ІЧ-спектроскопічні характеристики комплексів (ст. 51, додаток В, ст. 199-202) при обговоренні стереохімії комплексів не використовуються. В ІЧ-спектрах відсутні віднесення коливань, тобто зазначені дані ІЧ-спектроскопії «не працюють» на загальну концепцію роботи.
4. Автор інтерпретує факт отримання комплексу  $[\text{Cu}_2(\text{LI})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10) як результат процесу гідролізу сполуки  $[\text{Cu}_2(\text{LI})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$  (9). Однак при цьому він ніяк не коментує збереження в структурі (10) аніону  $\text{SiF}_6^{2-}$ , який вельми схильний до гідролітичних перетворень з розривом зв'язків Si-F (тим більше за умови різниці в довжинах зв'язків Si-F).
5. Не зрозуміло, чому автор у висновках роботи не згадує про геометрію координаційних поліедрів Cu(I) – важливу деталь будови комплексів.

- доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро) **Штеменко Олександр Васильович, дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Дещо дивує назва роботи, де є словосполучення «... $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з...»
2. Мета роботи не конкретна. Що автор має на увазі під виразом «особливості впливу ліганду»?
3. У літературному огляді абсолютно не висвітлені методи синтезу подібних до цільових сполук, а у висновках до цього розділу не прослідковується постановка конкретних задач майбутнього дослідження.
4. Описуючи метод змінно-струмного електрохімічного синтезу автор вказує, що «за напруги 0,4-0,8 В відбувається відновлення Cu(II) до Cu(I), а загальну схему утворення комплексів Cu(I) з L зображує у вигляді рівняння:  

$$x\text{L} + y\text{CuAn}_2 + z\text{Cu}^0 = \text{L}_x\text{Cu}_{y+z}\text{An}_{2y}$$
 (стор. 43).  
 Виникає питання, який механізм відновлення – електрохімічний чи хімічний?
5. З лігандом L1 отримано 12  $\pi$ -комплексів за напруги від 0,4В до 0,6В та різними аніонами солі Cu(II). Що стало чинником утворення різних за структурою комплексів? При цьому, є випадки утворення різних за структурою комплексів за однакової напруги.
6. Згідно молекулярної структури комплексу 2 (стор. 58) його брутто-формула мала б бути написана як димер.
7. Не зрозуміло, що дисертант має на увазі коли обговорює «ефективність взаємодії Cu(I)-(C=C)»? При аналізі структури 1 (стор. 56) про «ефективність» зовсім не йдеться, а для структури 2 вона «підтверджується фактом незначного (це скільки?)

видовження олефінового зв'язку». Для структури 3 вона «помірна», а для структури 5 «ефективність» характеризується вже не довжиною зв'язку C=C, а «величиною виходу атому Cu(I) з основи тригональної піраміди» (стор. 65) і так далі. Виникає питання як кількісно автор оцінює такі «ефективності»? Яким чином спектральні дані підтверджують «ефективність взаємодії Cu(I)-(C=C)?» (стор. 17, висновок №3).

8. Сполука 10, як пише дисертант, є результатом гідролізу комплексу 9. Цікаво чому відбувся гідроліз і чому саме так?

На дисертацію та автореферат надійшли відгуки:

1. *Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса доктора хімічних наук, професора Розанцева Г.М.*

Відгук позитивний, з такими зауваженнями:

1. Для зручності  $\pi$ -алільних лігандів варто було розділити поняття дентатності (координаційне число) та гаптичності (координаційні поліедри).
  2. При відсутності в авторефераті довжин зв'язку Cu-Cl тільки положення атомів не свідчить про утворення містків Cu(1)-Cl(2)-Cu(2).
2. *Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів фізико-хімічного Інституту імені Богатського НАН України, доктора хімічних наук, професора Зінченка В.Ф.*

Відгук позитивний, з таким зауваженням:

Як зауваження (не вельми принципове) можна відзначити, що зсув смуги  $\nu(\text{C}=\text{C})$  на  $4 \text{ см}^{-1}$  знаходиться в межах похибки вимірювань, і, отже, не свідчить про «вплив кристалічного поля» (стор. 15).

3. *Відгук за підписом провідного наукового співробітника Інституту фізичної хімії імені Писаржевського НАН України, доктора хімічних наук, професора Лампеки Я.Д.*

Відгук позитивний, з такими зауваженнями:

1. Більшість висновків роботи сформульовано в описовому стилі і виглядають як проста констатація фактів.
  2. Незрозуміло, чому в авторефераті, приводячи міжатомні відстані різного типу в досліджених комплексах, автор не вказує відповідні параметри для зв'язків Cu(I)...алільна група, які могли б слугувати аргументом відносно ефективності взаємодій даного типу.
4. *Відгук за підписом завідувача кафедри загальної хімії та горіння Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, доктора хімічних наук, професора Михалічка Б.М.*

Відгук позитивний, з такими зауваженнями:

1. В Таблиці 1 (стор. 5), де наведено характеристики рентгеноструктурного експерименту для всіх досліджених сполук, є дві сполуки - №14 і №17, що мають доволі високий фактор розбіжності (12,39% і 12,24%, відповідно). Чому так? Чи

пробував дисертант уточнювати ці кристалічні структури в нецентросиметричній просторовій групі?

2. Дуже цікавою з точки зору стереохімії виявилась координаційна поведінка різних алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів щодо Cu(I), яку унаочнено на рисунках 1-8, 10-14 та 16-24. Зокрема, експериментально встановлено, що тіадіазолові ліганди взагалі не використовують в координації з купрум(І) свій донорний атом S. Хотілося б отримати аргументовані пояснення про причини такої поведінки та які чинники (стеричні чи електронні) у цьому процесі домінують.

5. *Відгук за підписом завідувача кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету, доктора хімічних наук, професора Ранського А.П.*

Відгук позитивний, з таким зауваженням:

Як недолік роботи можна відмітити відсутність необхідної, на наш погляд, інформації щодо синтезу  $\pi$ -комплексів солей купруму(І) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів. Автореферат містить не досить вдалі вирази «гетероароматичні гетероциклічні ліганди» (с.2), «певної архітектури»(с.17) та інші.

6. *Відгук за підписом доцента кафедри хімії національного лісотехнічного університету України, кандидата хімічних наук, доцента Ноценка Г.В.*

Відгук позитивний, без зауважень.

7. *Електронна версія відгуку за підписом завідувача кафедри загальної хімії та хімії полімерів Одеського національного університету імені Мечнікова, доктора хімічних наук, професора Сейфулліної І.Й. і професора цієї ж кафедри, доктора хімічних наук Марцинко О.Е.*

Відгук позитивний, з таким зауваженням:

З автореферату не зрозуміло, чи було простежено взаємозв'язок між кількістю алільних груп ліганду та відповідних протийонів купруму(І) при одержанні  $\pi$ -комплексів певної архітектури.

8. *Електронна версія відгуку за підписом старшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидата хімічних наук Хоменка Д.М.*

Відгук позитивний, з такими зауваженнями:

1. При розшифровці лігандів використовуються лише їх номенклатурні назви. Для кращого сприйняття краще було б використати також і структурні формули цих сполук.

2. На основі L1 автором було отримано 12 комплексів, що різняться складом та протийоном. Незважаючи на таку велику кількість сполук отриманих з одним лігандом автор в тексті автореферату не приводить порівняльної характеристики їх структурних типів та впливу аніона на формування тих чи інших структур.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. Д.х.н., проф., чл.-кор. НАН України Гладишевський Р.Є.: доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01; зауваження:

Стосовно графіків ефективності взаємодії, я також вважаю, що можливо, саме ця інформація ще потребує більше додаткових даних.

2. Д.х.н., проф., Павлюк В.В.: доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01; зауваження:

Бачите, сьогодні навіть опоненти зауважили, таке питання, яка роль там електрохімічного відновлення, така дилема, над якою авторові дослідження варто було задуматись, поставити такий експеримент. Хотів би авторові побажати також вже від такої прекрасної структурної частини рухатись в сторону практичного використання.

3. Д.х.н., проф., Котур Б.Я.: доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01; без зауважень.

4. Д.х.н., проф., Каличак Я.М.: доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 14 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» 14 членів ради,  
«Проти» 0 членів ради,  
недійсних бюлетенів 0.

## ВИСНОВОК

*спеціалізованої вченої ради Д35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Ардана Богдана Романовича на тему “Синтез та стереохімія  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертація **Ардана Б.Р.** є завершеною, в рамках поставлених задач, науково-дослідною роботою, що присвячена зміннострумному синтезу  $\pi$ -комплексів купруму(I) з рядом алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу, встановленню впливу ліганду на будову результуючої координаційної сполуки, а також основних закономірностей у змінах структур комплексів. Синтез та ґрунтовне вивчення стереохімічних особливостей будови  $\pi$ -комплексів солей Cu(I) з N- та S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу значно розширює список метало-олефінових комплексів, а одержана точна інформація про особливості їхньої структури буде необхідною для спеціалістів, що працюють в галузі металокаталізу та розробки матеріалів з цінними в практичному відношенні властивостями.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” за науково-дослідною держбюджетною темою “Стерехімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) та

Ag(I) з N-алільними гетероатомними лігандами” (номер державної реєстрації 0110U001371), “Хімічний зв’язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густина з рентгенівської дифракції” (2012-2014, номер державної реєстрації 0112U001280), а також “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (2015-2017, номер державної реєстрації: 0115U003257).

### **Основні наукові результати, які здобувач одержав особисто:**

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу (та частково безпосередньою взаємодією компонентів) отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, серед них – 1  $\sigma$ -комплекс та 21  $\pi$ -комплекс купруму(I). Встановлено закономірності побудови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, а також з’ясовано вплив слабких взаємодій на їхню архітектуру. Спектральні дані підтверджують значну силу Cu(I)–(C=C) взаємодії для досліджених сполук.

Для алільних  $\pi$ -комплексів купруму(I) проведено DFT-розрахунки і отримано оптимізовані геометрії структур та інтерпретації спектрів;

Встановлено основні закономірності зміни будови синтезованих сполук в залежності від ліганду, а також вплив слабких взаємодій на архітектуру згаданих комплексів. Показано, що завдяки зміні кількості алільних груп в молекулі органічного ліганду можна одержувати структурні фрагменти різної архітектури.

### **Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:**

Обґрунтованість та достовірність отриманих у дисертації Ардана Б.Р. наукових результатів та зроблених висновків підтверджується надійними експериментальними даними, що отримані з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження: ІЧ- та КР-спектроскопій,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та монокристалюваного рентгеноструктурного дослідження.

Матеріали та результати дисертаційної роботи відображені у 18 наукових працях: 5 статей, з них 1 стаття у вітчизняному фаховому виданні, 4 статті у виданнях списку ISI, а також пройшли апробацію на 13 міжнародних та Всеукраїнських наукових конференціях.

### **Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:**

Отримані результати містять знання про кристалічну структуру вперше добутих  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу. Її аналіз та встановлення закономірностей поглиблюють розуміння стереохімії  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) з гетероатомними гетероциклічними лігандами. Результати можуть бути використані фахівцями, котрі працюють у галузях металокомплексного каталізу, кристалічної інженерії та створення нових функціональних матеріалів. Дані рентгеноструктурного дослідження більшості сполук поповнили Кембриджський банк кристалографічних даних (CCDC).

За актуальністю, новизною, практичним значенням роботи, обсягом та сукупністю одержаних результатів дисертаційна робота **Ардана Богдана Романовича** на тему “Синтез та стереохімія  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів” є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв’язують завдання отримання N- та S-алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу, синтезу комплексів купруму(I) на їхній основі та встановлення закономірностей побудови координаційних сполук купруму(I) з алільними

похідними 1,3,4-тіадіазолу, а також з'ясовує вплив слабких взаємодій на їхню архітектуру, що має важливе значення для неорганічної хімії.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія та усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із подальшими змінами, а також відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор, **Ардан Богдан Романович**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

На підставі таємного голосування та прийнятого висновку спеціалізована вчена рада присуджує Ардану Богдану Романовичу науковий ступінь кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні,  
Голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,  
професор, д.х.н.

Каличак Я.М.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої Д 35.051.10  
професор, д.х.н.

Яремко З.М.

М.П.                      « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 року

Підписи проф. Каличака Я.М. та Яремка З.М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доц.

Грабовецька О.С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня доктора (кандидата) наук рішенням атестаційної колегії МОН України від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ року .

Видано диплом \_\_\_\_\_  
(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)