

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Панченко Тетяни Іванівни «Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемікарбазидом», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Гетерометалічні комплекси все більше привертають увагу своїми електрохімічними, магнітними, каталітичними та біологічними властивостями. Присутність в одній сполуці різних за природою металічних центрів дає можливість поєднати зазначені властивості в одному матеріалі, що відкриває перспективи для створення нових, так званих, поліфункціональних матеріалів.

Отже, тема дисертаційна робота Панченко Т.І., мета якої одержати нові гетерометалічні координаційні сполуки 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемікарбазидом, вивчити їх фізико-хімічні та функціональні властивості, є **безумовно актуальною**.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до тематичного плану науково-дослідних робіт Вінницького національного технічного університету: «Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках» (№ держреєстрації 0114U004691).

**Наукова новизна** дисертаційної роботи Панченко Т.І. полягає в наступному. Досліджені особливості взаємодії семи- та тіосемікарбазону саліцилового альдегіду з обраними 3d-металами у водно-спиртових розчинах. Встановлено порядок та послідовність зміни лігандної складової, що в умовах темплатного синтезу приводить до утворення сполук різного складу. Запропоновано методики темплатного (матричного) синтезу гетерометалічних комплексів, за якими одержано 17 нових координаційних сполук 3d-металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемікарбазидом. Для одержаних сполук встановлені основні фізико-хімічні характеристики (кондуктометрія, ІЧ спектроскопія, магнетохімія, термогравіметрія). Рентгено-структурний аналіз показав, що дихлороаквасаліциліденсемікарбазонкадмію(II) має шарувату будову, а атом кадмію знаходиться в октаедричному оточенні ( $\text{CdO}_4\text{Cl}_2$ ).

Результати роботи є **практично важливими**, оскільки отримані сполуки можуть бути використані для розробки напівпровідникових матеріалів та як вихідні для одержання подвійних оксидів зі структурою перовскіту. Практичне значення отриманих результатів підтверджено актами впровадження.

Таким чином, актуальність дослідження, наукова новизна, практична цінність та достовірність одержаних результатів сумнівів не викликають.

Дисертаційна робота, що викладена на 158 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, 4 розділів, висновків, п'яти додатків та містить 18 таблиць і 11 рисунків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету, задачі, наукову новизну отриманих результатів, їх практичну значимість, зазначено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому розглянуто особливості конденсації альдегідів та амінів різної будови в умовах темплатного синтезу і основні способи координації основ Шиффа з додатковими нуклеофільними центрами.

У **другому розділі** дано перелік використаних вихідних речовин, описано методики синтезу лігандів та гетерометалічних сполук, а також наведено використані фізико-хімічні методи дослідження.

У **третьому розділі** описано синтез гетерометалічних координаційних сполук купруму(II), нікелю(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи- та тіосемикарбазидом у водно-органічних середовищах, наведено результати їх фізико-хімічних досліджень, проаналізовані особливості досліджених реакцій комплексоутворення в умовах темплатного синтезу. Наведені схеми утворення гетерометалічних координаційних сполук. Зроблені висновки про способи координації лігандів та координаційне оточення центральних атомів у синтезованих сполуках.

Встановлено, що в умовах темплатного синтезу порядок та послідовність зміни лігандної складової приводить до утворення сполук різного складу. Показано, що для одержання гетеробіметалічних сполук необхідно дві, а для гетеротриметалічних – три стадії синтезу. На основі рентгенофазових досліджень зроблені висновки про ізоструктурність окремих комплексів. Результати магнетохімічних досліджень показали, що ефективні магнітні моменти для міді(II) близькі до чисто спінових значень, а сполуки нікелю діамагнітні. Термогравіметричні дослідження показали, що всі синтезовані сполуки є стійкими до 300-320 °С.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження електропровідності синтезованих гетерометалевих координаційних сполук та показано можливість їх використання для розробки напівпровідникових матеріалів. Також досліджено фазовий склад та електропровідні властивості продуктів низькотемпературної деструкції барійвмісних координаційних сполук нікелю(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом.

Показано, що заміна семикарбазона саліцилового альдегіда на тіосемикарбазон призводить до появи напівпровідникових властивостей в аналогічних за складом комплексних сполуках. Зміна складу досліджених сполук дає можливість отримати матеріали із широким діапазоном електропровідних властивостей – від діелектрика до низькоомного напівпровідника.

За результатами роботи опубліковано 5 статей, тези 9 доповідей на конференціях, отримано 3 патенти України на винаходи. Автореферат і опубліковані праці в повній мірі передають зміст дисертаційної роботи.

Разом з тим:

1. Робота присвячена гетерометалічним сполукам, тому в огляді літератури варто було б розглянути основні підходів до їх синтезу.

2. Не обґрунтовано вибір металів, взятих для дослідження. Не зовсім зрозуміло, чому вибрано кадмій і не вибрано цинк ?
3. Важко погодитись із формою запису формул гетерометалічних сполук, коли лужноземельний метал, який повинен утворювати координаційні зв'язки, виноситься за координаційну сферу.
4. Підрозділ 2.1 «Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин», не містить фізико-хімічних характеристик зазначених речовин, а в табл. 2.1 і 2.2 наведено лише формули вихідних сполук та вміст основної речовини.
5. Ефективні магнітні моменти, наведені в табл. 3.7 (стор. 84), значення яких близькі до чисто спінових, свідчать не про мономерність сполук, а про відсутність обмінних взаємодій між парамагнітним центрами міді(II), що можливе і у випадку поліядерних сполук.
6. Високої позитивної оцінки заслуговує дослідження електропровідних властивостей гетерометалічних сполук (табл. 4.1 та 4.2), але бажано було б порівняти одержані дані з кількісними характеристиками для монометалічних сполук з подібними лігандами.
7. Синтезовані сполуки дійсно можна використовувати як вихідні для одержання подвійних оксидів  $\text{BaNiO}_3$  і  $\text{BaCoO}_3$  структури перовскіту, але такий метод навряд чи можна вважати простим і неенергоємним із-за багатостадійного синтезу та прокалювання при температурі  $850\text{ }^\circ\text{C}$  протягом трьох годин.
8. В п. 2 висновків іде мова про механізм матричного синтезу. В той же час механізми взаємодії в даній роботі не досліджувались.

Зазначені недоліки та зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, яка виконана на достатньо високому науковому рівні, є завершеним науковим дослідженням і повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 та № 567 від 27.07.2016) щодо кандидатських дисертацій, а її автор Панченко Тетяна Іванівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Провідний науковий співробітник  
НДЧ Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка  
д.х.н., професор

Кокос 25

Кокосей В.М.



Handwritten signature in blue ink, appearing to be 'V.M. Kozey'.