

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Діденко Наталі Олександрівни “Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Упродовж останніх трьох десятиліть спостерігається підвищена увага дослідників, що працюють у галузі хімії координаційних сполук, до комплексів Cu(I), Cu(II) та Cu(III). З поліфункціональними гетероатомними органічними лігандами, які виявилися перспективними щодо створення функціональних матеріалів, володіють цікавими для біохіміків чи фармакологів властивостями. У цьому контексті важливою є розробка та удосконалення методів синтезу таких сполук. В аспекті сказаного вище дисертаційна робота Діденко Н.О. присвячена дослідженню отриманих комплексів Cu(II) із заміщеними тіоамідами методом прямого синтезу у протоногенних та апротонних розчинниках, вивченню їх фізико-хімічних властивостей і можливостей їх практичного застосування є *вельми актуальна*.

Дисертаційна робота Н.О. Діденко виконана згідно з планами науково-дослідної роботи на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках» (2015–2020 роки, № держ. реєстрації 0114U004691) та науково-дослідної роботи між ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет (м. Дніпро) і Вінницьким національним технічним університетом «Розробка методів і технологій отримання нових речовин та матеріалів малотоннажного хімічного виробництва з використанням вторинної сировини» (2015 рік, № 11/3 від 12.03.2015 року).

Метою роботи була розробка методик отримання прямим синтезом (виходячи з металеві міді, відповідних лігандів, окисника, розчинників) координаційних сполук Cu(II) з низкою заміщених тіоамідів, дослідження їх складу, будови та функціональних властивостей.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота Діденко Наталі Олександрівни “Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення” складається з анотації, списку публікацій здобувача, вступу, чотирьох розділів, висновків, списків цитованої літератури (після кожного розділу) та 7 додатків. Загальна кількість використаних джерел

– 171, основна частина дисертації містить 27 таблиць і 16 рисунків. *Анотація* (українською та англійською мовами) містить стислий виклад суті роботи.

У *Вступі* обґрунтована актуальність дослідження, чітко сформульована мета і задачі роботи, об'єкт та предмет дослідження, висвітлено наукова новизна, практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію дисертаційної роботи.

Перший розділ дисертаційної роботи містить стислий та фаховий аналіз літературних джерел щодо прямого синтезу (який на початку 80-х років ХХ століття був започаткований І.П. Лаврентьевим, М.Л. Хідекелем, а також В.М. Кокозеєм) комплексів купруму(II) з органічними лігандами у протоногенних та апротонних розчинниках. Дисертантка приходиться до висновку, що апротонні розчинники ДМФА та ДМСО є найкращим середовищем для отримання координаційних сполук методом прямого синтезу. З іншого боку, виявилось, що заміщені тіоаміди практично не використовувалися як ліганди для синтезу комплексів Cu(II) згаданим методом. Це допомогло Н.О. Діденко сформулювати чіткі задачі наукового дослідження.

У *Другому розділі* подано описи як методика синтезу заміщених тіоамідів, так і методика отримання прямим синтезом координаційних сполук Cu(II) на їх основі. У цьому ж розділі описана і методика дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей у трибохімічній системі “ бронза БрАЖ 9-4 – олива І-20А – тіоамід – ДМФА – сталь 45”.

Третій розділ містить результати дослідження впливу органічних розчинників, природи заміщених тіоамідів та впливу окисників на склад, будову та вихід комплексів Cu(II) з тіоамідами різного заміщення, отриманих методами прямого синтезу (різновидності А, Б). Цей розділ також містить результати ретельного дослідження отриманих автором 23 сполук сучасними фізико-хімічними методами, які допомогли встановити їх склад і внутрішню будову. Значна увага приділена вивченню впливу природи органічного розчинника на утворення сольватованих тіокарбамідних координаційних сполук Cu(II), а також природи тіокарбамідних лігандів на вихід їх комплексів купруму(II).

Чітко сформульовані 5 загальних висновків в основному відображають усі аспекти дисертаційної роботи.

У *Додатках А-З* наведено список публікацій автора за темою дисертації (А), деталі синтезу координаційних сполук Cu(II), а також деяких комплексів Co(II, III), Zn(II) з тіоамідами (Б), ІЧ-спектри комплексів Cu(II) з заміщеними тіоамідами (В), параметри атомів та геометрія зв'язків у структурах двох рентгенодосліджених сполук Cu(II) (Г), ПМР-спектри деяких заміщених

тіоамідів (Д), фізико-хімічні властивості гетероциклічних тіоамідів (Ж) та копії трьох актів впровадження результатів дисертаційного дослідження (З).

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи Діденко Н.О. підтверджена численними експериментальними даними, отриманими з допомогою сучасних фізико-хімічних методів. Методом прямого синтезу вперше отримано 23 комплексні сполуки Cu(II) із заміщеними тіоамідами.

У роботі **вперше**:

– детально вивчено системи $Cu^0-L-ox-solv$, (L – тіоамід, ox – окисник, solv – розчинник), що дозволило розробити оптимальні методики прямого синтезу координаційних сполук Cu(II) бажаного складу;

– запропонована іон-радикальна схема хімічної взаємодії $Cu^0-L-ox-solv$, що веде до утворення комплексів $[Cu(HL^{12})Cl_2] \cdot DMSO$ та $[(Cu(HL^9)Cl_2)_2 (HL^{12} - N,N\text{-диметилбензімідазол-2-карботіоамід}, HL^9 - N\text{-p-толїлбензімідазол-2-карботіоамід})]$;

– дослідженням трибохімічної системи “ бронза БрАЖ 9-4 – олива І-20А – тіоамід – ДМФА – сталь 45” показана можливість утворення під час тертя координаційних сполук складу CuL_2 , які промотують покращення протизношувальних і антифрикційних властивостей на основі оливи І-20А;

– виявлено ріст-регулюючу активність деяких координаційних сполук складу CuL_2 щодо певних сільськогосподарських культур.

Достовірність результатів роботи забезпечувалась використанням сучасних методів фізико-хімічного дослідження отриманих комплексів Cu(II): ІЧ-спектроскопією (спектрофотометр IR-75), ІЧ-спектроскопією дифузійного відбиття (ІЧ-Фур’є-спектрометр Nicolet IS10), рентгеноструктурним аналізом (автоматичний чотирикružний монокристалічний дифрактометр “Siemens P3/PC” та “X-Calibur”), 1H -ЯМР-спектроскопією лігандів (спектроскопи Variant VXR-200, VXR-400), газо-рідинною хроматографією (Chrom-5).

Практичне значення результатів роботи:

– запропоновано оптимізовані методики прямого синтезу комплексів Cu(II) із заміщеними тіоамідами, які можна використовувати для отримання комплексів тіоамідів з іншими 3d-елементами;

– отримані сполуки Cu(II) можуть використовуватись як добавки до мастил з метою покращення їх протизношувальних і антифрикційних властивостей (отримано акт впровадження);

– координаційні сполуки Cu(II) з деякими заміщеними тіоамідами можна використовувати як регулятори росту сільсько-господарських рослин таких, як пшениці, кукурудзи, соняшника, салату, квасолі.

Повнота висвітлення основних результатів у фахових виданнях.

Матеріали дисертації Н.О. Діденко представлено у 26 публікаціях, з яких 1 – монографія (у співавторстві), 6 – статей у фахових виданнях, у тому числі 2 статті у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 4 – статті в інших виданнях України; 6 – патентів України на корисну модель, 9 – тез доповідей на наукових конференціях. Аналіз цих публікацій свідчить про достатню апробацію результатів дослідження, що містить подана дисертаційна робота.

Автореферат адекватно відображає зміст роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації. Наведено достатньо детальний опис результатів дослідження. Заключні висновки в авторефераті та дисертації – *тотожні*.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Важко погодитись з поясненням (ст. 30, підрозділ 1.3) більшої енергії сольватації катіонів металів порівняно з такою для аніонів через “більший розмір катіонів у порівнянні з аніонами”, останні часто мають більший розмір.

2. Схема граничних структур А і В, представлена на ст. 63 (підрозділ 3.1) потребує дещо кращого пояснення, зокрема вираз “за рахунок збільшення подвійного характеру фрагменту C=N і зменшення порядку зв’язку C=S”.

3. Хоч у підписі до рисунка 3.2 (ст. 74), де наведена молекулярна структура комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, фігурують молекули CH_3OH , проте на рисунку 3.2 вони відсутні.

4. Крім рис 3.2 і 3.3 (ст. 74, ст. 85), де наведені молекулярні структури рентгеноструктурно-досліджених комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, слід було б подати і рисунки їх кристалічних структур, які б показали, де і за рахунок яких водневих зв’язків локалізовані молекули розчинників.

5. Не зовсім вдалим є вираз “укорочених внутрішньо-молекулярних контактів Н(2)...С(3) 2,49 Å” (ст. 86, підрозділ 3.1), якщо довжина ковалентного зв’язку С-Н складає в середньому 1,1 Å, то відстань С...Н 2,49 Å, не повинна викликати здивування, тим більше, що атоми Н у структурі імплементовані на основі геометричних міркувань.

6. У додатку Г (ст. 165, 167) у табл. Г.1 та Г.4, які містять параметри атомів кристалічних структур сполук, варто було б внести атоми Н, що дозволило б провести візуалізацію кристалічних структур сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$. У додатку Г можна було б помістити ще дві таблиці, що характеризують параметри зйомки та уточнення структур рентгеноструктурно досліджених сполук комплексів Cu(II).

7. Рідко, проте зустрічаються деякі описки:

- 1) ст.44: прост. група $P2_1n$ (має бути $P2_1/n$), прост. гр. $P2_1c$ (має бути $P2_1/c$); замість терміну “віддзеркалення” має бути відбиття.
- 2) ст. XIV ... “*cuprum(II)*” (має бути *сopper(II)*).
- 3) ст.41 табл.2.1 етилацетат має формулу $CH_3-C(=O)O-C_2H_5$.
- 4) ст. 85 невдалий вислів “центральный атом купруму координований двома атомами хлору...” (має бути центральный атом купруму координує два атоми хлору... або оточений двома атомами хлору...).

Наведені зауваження *не мають принципового характеру*, не торкаються основних положень цієї великої, гарно написаної роботи і не впливають істотним чином на її загальну високу оцінку.

Загальний висновок.

У цілому, дисертаційна робота Діденко Наталі Олександрівни “**Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення**” виконана *на високому науковому рівні і має завершений характер*. У роботі методом прямого синтезу отримано координаційні сполуки купруму(II) з заміщеними тіоамідами, досліджено їх фізико-хімічні та функціональні властивості. Автор показала себе досвідченим дослідником. Основні наукові результати роботи повною мірою опубліковані у фахових виданнях і представлені на наукових конференціях. Автореферат дисертації адекватно відображає її зміст.

За актуальністю, рівнем виконання, науковою новизною отриманих результатів і достовірністю висновків, а також практичною цінністю дисертація відповідає вимогам пп. 9, 11 та 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013, № 567, а її автор, **Діденко Наталя Олександрівна**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – *неорганічна хімія*.

Офіційний опонент:

Професор кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка, МОН України
доктор хімічних наук, професор

М.Г. Миськів

30 червня 2017 року

Підпис доктора хімічних наук, професора М.Г. Миськів засвідчую:

Перший проректор
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
професор



В.С. Височанський