

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.

Актуальність теми. В останні роки хімія координаційних сполук з ароматичними та гетероциклічними лігандами і 3d-металами бурхливо розвивається з декількох причин. В першу чергу в результаті комплексоутворення добуто значну кількість координаційних сполук з недосить поширеними координаційними числами 5 та 7. Якщо додати до них комплекси з характерними координаційними числами 4 та 6, то цей факт визначає можливість отримання великої кількості різноманітних за складом координаційних сполук із заздалегідь зазначеними каталітичними властивостями; нові промислові матеріали для техніки, що забезпечують високі вулканізуючі і термостабілізуючі властивості для ненасичених еластомерів та полімерних композицій; селективні флотаційні реагенти для вилучення кольорових металів; інгібітори корозії при добуванні газового конденсату; протизношувальні, антикорозійні, добавки до олів та мастил; нові біологічно активні сполуки, для захисту рослин; потенційні лікарські препарати та ін. Крім того, наявність у лігандів декількох донорних атомів призводить до можливості синтезу різноманітних за будовою комплексів, в яких ліганди навколо центрального атома утворюють різні за формою поліедри. Досить часто при цьому виникають різні за величиною хелатні цикли, що суттєво впливає на властивості сполук. Нарешті, в таких комплексах можна ефективно стабілізувати нехарактерні та малохарактерні ступені окислення d-металів.

Слід підкреслити, що до останнього часу зазначені координаційні сполуки переважно отримували на безальтернативній основі з використанням традиційного методу самозборки взаємодією тіоамідів різної будови та солей відповідних d- або f- металів в органічних або водно-органічних розчинах. В

той же час, популярний в останні 40–50 років прямий метод синтезу координаційних сполук майже не використовувався, незважаючи на його перспективність та альтернативність традиційному методу синтезу. Разом з тим, використання тіоамідів при отриманні координаційних сполук Купруму (II) методом прямого синтезу може суттєво прояснити ряд недосліджених задач, що зв'язані з ефективною протизношувальною та антифрикційною дією індустриальних олив в парах тертя «бронза – сталь». Справа в тому, що такі комплекси і саме методом прямого трибіхімічного синтезу можуть утворитися при практичному використанні деяких мастильних матеріалів.

Таким чином, на період виконання дисертаційної роботи дослідження по синтезу і властивостям координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами було не вирішеною задачею, проте актуальною як в теоретичному, так і практичному відношенні.

Про необхідність, важливість і актуальність дисертаційної роботи Н.О. Діденко свідчить, зокрема і той факт, що ця робота є складовою частиною досліджень в рамках 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).

Головною метою дисертаційної роботи Н. О. Діденко було створення методик прямого синтезу координаційних сполук Купруму(II) із заміщеними тіоамідами, синтез цих сполук, встановлення їх будови та деяких функціональних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ було вивчено вплив характеристик окисника (Ox), розчинника (Solv), тіоаміду (Thio)

та їх співвідношень на склад і будову комплексів Купруму(II) із заміщеними тіоамідами, проілюстровано покращення протизношувальних і антифрикційних властивостей в парі тертя бронза-сталь, завдяки трибохімічному прямому синтезу цих сполук та визначено рістрегулюючу активність синтезованих координаційних сполук для деяких рослин сільського господарства.

Під час виконання дослідження було використано комплекс фізико-хімічних методів: вміст Купруму(II) визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі С-115 ПКРС і методом комплексонометричного титрування, Сульфур – методом Шенігера, а Нітрогену – методом К'єльдаля. Будову синтезованих координаційних сполук досліджували методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Specord IR-75, ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10) та зустрічним синтезом і рентгеноструктурним аналізом (РСА), для визначення складу і будови тіоамідів використовували ІЧ- та ¹Н ЯМР-спектроскопії, визначення диметилсульфіду проводили методом газорідинної хроматографії на хроматографі Chrom-5, а трибохімічні дослідження проводили на машині тертя СМЦ-2.

Наукова новизна дисертації Н. О. Діденко полягає в тому, що в результаті проведених досліджень вперше:

- вивчено вплив природи окислювача, органічного розчинника, тіоаміду та їх співвідношень на склад координаційних сполук Купруму(II) із заміщеними тіоамідами, що дозволило розробити методики та отримати прямим синтезом комплексні сполуки задалегідь заданого складу та будови;
- пояснено екстремальну залежність виходу комплексу CuL_2^3 від електронодонорної сили апротонних органічних розчинників, яка обумовлена вибірковою адсорбцією розчинників на мідній поверхні;
- запропоновано схему хімічних перетворень та гіпотетичний іон-радикальний механізм реакції;
- постульовано і частково підтверджено, що в умовах трибохімічного синтезу (бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – ДМФА – сталь 45)

утворюються координаційні сполуки CuL_2 , які забезпечують високі протизношувальні (I_g) та антифрикційні ($f_{\text{тр}}$) властивості мастильних композицій.

Практичне значення результатів одержаних Н. О. Діденко полягає в тому, що отримані в дисертаційній роботі результати дозволили розробити уніфікований метод прямого синтезу координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$; $[\text{Cu}(\text{HL})\text{I}_2]_2 \cdot \text{CuL}_2$, який можна використати для синтезу комплексів з іншими d-металами та тіоамідами, в різних органічних розчинниках. Деякі з синтезованих сполук Купруму(II) із заміщеними тіоамідами дають можливість отримувати ефективні протизношувальні та антифрикційні добавки до індустріальної оливи I-20A, а також регулятори росту деяких сільськогосподарських рослин. Результати дисертаційної роботи вже використовуються в навчальному процесі на кафедрах Вінницького національного технічного університету та Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського.

Важливо відмітити, що практичне значення отриманих результатів, їх корисність та новизна підтверджено низкою публікацій, в тому числі 6 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Дисертаційна робота Діденко Н. О. «Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» має традиційну структуру, яка відповідає останнім вимогам до робіт такого типу. Вона складається із анотації, переліку умовних скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (171 найменування) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 196 сторінок. Серед них 17 сторінок анотацій, 138 сторінок основної частини, що містить 27 таблиць та 16 рисунків і додатки.

У **«Вступі»** сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи і показана відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

В **першому розділі** узагальнено і систематизовано дані прямого синтезу координаційних сполук різних металів, в тому числі і міді, з O-, N-вмісними органічними лігандами в протонних та апротонних розчинниках, показано

переваги прямого синтезу координаційних сполук як перспективного і альтернативного традиційному методу синтезу, наведено дані досліджень фізико-хімічних властивостей та рентгеноструктурні дані синтезованих сполук. Огляд та аналіз літературних джерел дозволив автору обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

В другому розділі наведено кваліфікації, методи підготовки вихідних реактивів, методологію та методи експериментального дослідження, інтерпретації та представлення експериментальних результатів.

Третій розділ присвячено встановленню закономірностей реакцій взаємодії в системі Cu – Thio – Ox – Solv. Показано, що склад і будову синтезованих в системі сполук можна варіювати в залежності від природи окисника, тіоамідного ліганда, органічного розчинника та їх співвідношень. Склад та будову синтезованих сполук охарактеризовано сучасними фізико-хімічними методами дослідження. Зафіксовано, що найбільший вихід (89,0 % мас) буває при використанні апротонного розчинника ДМСО, що має високе значення донорного числа $DN_{SbCl_5} = 124,73$ кДж/моль. Встановлена залежність виходу координаційних сполук загальної формули $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ від природи ароматичних та гетероциклічних тіоамідів, показана кореляція виходу з основністю аміду та створені ряди активності відповідних лігандів, що відповідають за більший вихід координаційних сполук. Досліджено склад та будову синтезованих солей, а методом ІЧ-спектроскопії проведено ідентифікацію солей та лігандів координаційних сполук.

Димерний склад сполук $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ доведений методом РСА. Запропоновано схему реакції та гіпотетичний іон-радикальний механізм, що включає адсорбцію α -асоціативної форми ДМСО на мідній поверхні, утворення β -ДАЕТ-системи та молекулярних комплексів з перенесенням в них електронів від міді на β -ДАЕТ систему або молекулярний комплекс.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню триботехнічних властивостей синтезованих додатків до індустриальних олів.

Показано що координаційні сполуки Купруму у всіх випадках є активним протизношувальним додатком до оливи I-20A і значно покращують протизношувальні та антифрикційні властивості. Постульовано, що в парі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в присутності мастильних композицій «олива I-20A + тіоамід HL¹³ + ДМФА», «олива I-20A + хелат CuL₂¹³ + ДМФА», «олива I-20A + тіоамід HL¹³ + хелат CuL₂¹³ + ДМФА» у всіх випадках активним протизношувальним додатком є координаційна сполука CuL₂¹³, яка утворюється на поверхні. Зроблено спробу показати, що CuL₂³, CuL₂² проявляють добре виражену рістрегулюючу активність при дії на насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику, салату та проростки квасолі, хоча дещо поступаються за біоактивністю комплексам двовалентного кобальту (CoL₂⁸, CoL₂¹·i-C₃H₇OH), але є більш активними, ніж комплекс ZnL₂¹.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. В меті відсутнє посилання на розробку методик синтезу, якій присвячено більшу частину аналізу літературних джерел (розділ 1) та досліджень умов проведення прямого синтезу (розділи 2, 3). Логіка проведення експерименту вимагала спочатку вивчити вплив співвідношення компонентів, температури, природи ліганду, окислювача та розчинника, на хід реакцій, а потім створювати методики синтезу, а цю послідовність порушено при переліку задач синтезу.

2. При виконанні елементного аналізу не вказано систематичний хід проведення аналізів комплексів Купруму, операції, що виконується в методах Шенігера та К'ельдаля, обґрунтування використання двох методів при проведенні аналізу на вміст Купруму, помилки аналізів, з якою точністю встановлювали мольне співвідношення Карбон : Гідроген.

3. До результатів робіт виконаних в 60-90 роки попереднього сторіччя, треба було віднестися більш критично: обговорити надто високі координаційні

числа у Купруму (II), які іноді сягають навіть дев'яти; пояснити чому, якщо взаємодія ДМСО з HI відбувається за схемою 1.14 з утворенням $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{I}_2$, в солях срібла з'являється катіон $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$; чому в таб.1.4 умови проведення синтезів однакові, а склад сполук різний; виправити помилку в аналізі енергії сольватації іонів, яка зворотно, а не прямо, залежить від розміру (с. 30).

4. При розгляді граничних структур слід було наводити не зв'язок Cu-S, а утворення хелатного циклу CuSC_2N (с. 63), як це і показано далі в роботі.

5. Не зрозуміло, звідки в схемі 3.5 традиційного синтезу В з'являється H^+ , якщо згідно таб. 3.4 кислота не використовувалась.

6. Наведені в роботі результати елементного та ІЧ-спектроскопічного аналізів не свідчать про утворення димерів. Для їх ідентифікації слід було використати криоскопію, мас-спектроскопію або якийсь інший метод.

7. Не показано, за рахунок яких зв'язків на поверхні міді в донорно-акцепторній транспортній системі утримується α -асоціативна форма ДМСО. Наведені в роботі схеми механізмів без визначення порядків реакції, виділення проміжних продуктів, підтвердження інструментальними методами утворення інтермедіатів слід було віднести до гіпотетичних.

8. Всі висновки про вихід сполук можна було б робити, якби системи були рівноважними; змінювався один, а не декілька параметрів синтезу; вихід корелював з термодинамічними константами, в першу чергу ОВ потенціалами; використання донорного числа не спростовувалося б дослідом з піридином, а ДМСО не був найкращим окислювачем (рис. 3.4).

9. При розгляді функціональних властивостей (розділ 4):

– в інтервалі 8-16 МПа найкращі результати по зношенню у HL^{14} , який взагалі відсутній в наведеному переліку (HL^{13} , HL^{16} , HL^{17}); коефіцієнт тертя зростає тільки для HL^{16} , тоді як у інших він майже не змінюється і знаходиться в межах похибки методу;

– при контактному тиску 24 МПа в ряду зношення слід поміняти місцями HL^{13} та HL^{14} і показати, що найкраще (стабільні) результати дає HL^{17} ;

– згідно рис. 4.3, 4.4 найбільший ефект в зменшенні зношення вносить не комплекс, а розчинник, а наявність атомів NaI не можуть пояснювати аномальну зміну коефіцієнту тертя;

– на поверхні не доведено утворення комплексів при трибохімічних дослідженнях.

10. Текст дисертації оформлено відповідно нормативним вимогам до такого роду науково-кваліфікаційних робіт, проте можна зазначити, що: згідно IUPAC слід наводити φ° для процесу відновлення; не вказано, які частки наведено для змішаних розчинників (таб.3.7, 3.8); в схемах не завжди виконується матеріальний баланс та баланс зарядів; на рис. 4.1 відсутні експериментальні точки; в переліку (с. 5-7) наведено не всі скорочення.

В цілому слід визнати, що дисертаційна робота Діденко Н. О. є закінченим науковим дослідженням, достовірність наведених даних підтверджується ретельністю виконання, використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження та теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення та висновки дисертації повністю обґрунтовані. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено в 26 наукових працях, в тому числі в одній монографії в співавторстві, 6 статтях у фахових журналах, у тому числі 2 статті у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 4 статтях в інших виданнях України; 6 патентах України на корисну модель, 9 тезах доповідей на наукових конференціях. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Діденко Наталі Олександрівни «Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) з тіоамідами різного заміщення» за обсягом експериментальних даних та проведених теоретичних узагальнень та висновків повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння

вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у відповідній галузі, а її автор Н. О. Діденко заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент –

зав. кафедри неорганічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, доктор хімічних наук, професор

Г. М. Розанцев

