

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ардана Богдана Романовича «Синтез та стереохімія π -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки. Як відомо, будова лігандів (геометрія вуглецевого скелета, наявність кратних зв'язків, природа, число і взаємне розташування донорних центрів, конформаційні характеристики) в значній мірі визначає результуючу геометрію координаційних сполук d-металів. Зокрема, у випадку комплексів солей купруму(I) з лігандами алільного типу реалізація π -зв'язків $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$, завдяки їх строгої напрямленості сприяє формуванню полімерних металорганічних структур, які є привабливими об'єктами досліджень у контексті задач кристалічної інженерії, в тому числі для створення нових функціональних матеріалів. Відзначимо, що введення у склад 1,3,4-тіадіазолів алільних замісників розширюють координаційні можливості таким чином модифікованих лігандів; крім того, 1,3,4-тіадіазоли проявляють широкий спектр біологічної активності, що також може бути використано у практичних цілях. Тому, тема дисертаційної роботи Б.Р. Ардана, яка присвячена синтезу та встановленню особливостей стереохімії комплексів купруму(I) з N- та S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів, є безумовно актуальною.

Дисертаційна робота Б.Р. Ардана є фрагментом наукових досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка у рамках держбюджетних НДР: «Сtereохімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з N-алільними гетероатомними лігандами» (№ ДР 0110U001371), «Хімічний зв'язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густина з рентгенівської дифракції» (№ ДР 0112U001280, 2012-2014 рр.), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ ДР 0115U003257, 2015-2017 рр.). Дисертант був співвиконавцем вказаних НДР.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи Б.Р. Ардана показує, що всі розділи досліджень виконані на високому професійному рівні та є достовірними: поєднання експериментальних (РСА, ІЧ-, раманівська спектроскопія) та теоретичних методів досліджень (квантовохімічні DFT-розрахунки) та несуперечлива інтерпретація отриманих результатів дозволили автору сформулювати коректні висновки щодо будови синтезованих π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів.

Перелік і порядок розв'язання поставлених завдань логічний і достатній для досягнення поставленої мети. Усі сформульовані у дисертації висновки і наукові положення базуються на експериментальних і теоретичних дослідженнях, є логічними та витікають з отриманих результатів. Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна результатів роботи не викликає сумнівів. Серед важливих нових результатів досліджень відзначимо наступні:

- отримання 22 нових комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу шляхом зміннострумного електрохімічного синтезу. Всі комплекси отримано у вигляді якісних монокристалів, серед них – 1 σ -комплекс та 21 π -комплекс;
- отриманні сполуки – перші представники металокомплексів з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів;
- встановлення рідкісного і нетривіального типу прямої взаємодії Cu^I-F(SiF₆²⁻) в структурі комплексу [Cu₂(L4)₂(H₂O)(SiF₆)]·CH₃CN (L4 = 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол);
- перші приклади використання процедури DFT-розрахунків щодо оптимізації геометрії структурних фрагментів π -комплексів Cu(I) та інтерпретації Раман-спектрів.

Теоретичне та практичне значення результатів дослідження. Теоретичне значення результатів роботи полягає у встановленні деяких взаємозв'язків між будовою лігандів та відповідних комплексів, а також у виявленні впливу «слабких» взаємодій на геометрію комплексів. Практичне значення мають отриманні данні РСА, які поповнили Кембриджський банк кристалографічних даних; результати дослідження можуть також виявитися корисними при розробці шляхів синтезу гібридних органо-неорганічних матеріалів з певними структурними характеристиками.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, в тому числі 5 статей в наукових фахових виданнях (з них 4 – в міжнародних журналах, які індексуються в Scopus) та 13 тез доповідей на наукових національних і міжнародних конференціях. Зазначені публікації автора в періодичних віданнях з достатньою повнотою відображають зміст роботи.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому. Дисертаційна робота побудована традиційно і складається із вступу, огляду літератури, трьох розділів експериментальної частини, загальних висновків, списку літературних джерел, додатків. Загальний об'єм дисертаційної роботи складає 214 сторінок (зміст основної частини тексту – 118 сторінок). Робота ілюстрована 61 таблицями та 73 рисунками. Перелік використаних літературних джерел містить 109 найменувань. Вкажемо, що більшість цитованих в роботі джерел літератури опубліковані в останні 5 – 10 років. Цей факт певною мірою може вказувати на стійкий інтерес дослідників до тематики дисертаційної роботи Б.Р. Ардана.

Розділ 1 «Огляд літератури» включає аналіз відомих літературних джерел, які відносяться до стереохімії комплексів Cu(I) з похідними 1,3,4-тіадіазолів та 1,3,4-оксадіазолів, а також π -комплексів Cu(I) з алільними похідними п'ятичленних гетероциклів. Автор зазначає, що модифікація 1,3,4-тіадіазолу введенням алільного фрагменту може супроводжуватися реалізацією нових способів координації таких лігандів, і, як наслідок, отриманням нових структурних типів комплексів.

Розділ 2 «Методика досліджень і експериментальна частина» містить дані щодо методик синтезу лігандів і комплексів, деякі фізичні характеристики синтезованих комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів, опис методики експериментального визначення густини кристалів комплексів, характеристики ІЧ-спектрів деяких лігандів і відповідних комплексів, а також характеристики рентгеноструктурного експерименту.

Розділ 3 «Результати експерименту» включає опис кристалічних структур вивчених комплексів.

Розділ 4 «Обговорення результатів» присвячений аналізу результатів вивчення стереохімії комплексів Cu(I) з N-, S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу. Молекулярні ліганди L в комплексах виконують хелатно-місткову функцію з формуванням стабільних катіонних димерних фрагментів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$; купро(I)галогенідні комплекси схильні до формування метал-галогенідних фрагментів – ізольованих Cu_4I_4 і полімерних $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$. Автор вказує на важливу структуроформуєчу роль Н-зв'язків і π - π -стекинг взаємодії – так званих «слабких» взаємодій.

За текстом дисертації і автореферату є такі зауваження:

1. На жаль, огляд літератури присвячений обговоренню виключно результатів структурних досліджень σ - і π -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 π -комплексів абсолютно не звертає увагу на віднесення коливань зв'язків $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$ – 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 SiF_6^{2-} , якій 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.

Слід зазначити, що зроблені зауваження радше мають характер побажань і принципово не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Б.Р. Ардана. Поставлені автором мета та задачі дисертаційного дослідження виконані у повній мірі. Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Апробовані в роботі методики синтезу комплексів Cu(I) з N-, S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу і результати структурних досліджень цих сполук можуть бути використані в подальших дослідженнях фахівців, які працюють в галузі координаційної хімії π -комплексів Cu(I).

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення. Таким чином, дисертаційна робота Б.Р. Ардана є закінченим дослідженням з суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів і добре обґрунтованими висновками. З урахуванням цього вважаю, що дисертація Б.Р. Ардана відповідає усім вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно з п. 11 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри фармацевтичної хімії
Одеського національного медичного університету,
доктор хімічних наук, професор

