

## ВІДГУК

Офіційного опонента про дисертаційну роботу Ардана Богдана Романовича «Синтез та стереохімія  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.01. – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Богдана Романовича Ардана присвячена встановленню впливу природи органічного ліганду на будову результуючої координаційної сполуки з Cu(I) ядром. Природа ліганду у комплексній сполуці відіграє не менш важливу ніж центральний атом роль і безпосередньо впливає на будову утвореного комплексу. Вибрані дисертантом лігандні системи є дуже цікавими, по-перше, вони багатодентатні та поліфункціональні, по-друге, містять  $\pi$ -зв'язок, який може приймати участь у координації і по-третє, тіадіазоли володіють низкою корисних властивостей, серед яких і біоактивність і каталіз. Не виключено, що і комплексні сполуки на їх основі будуть мати такі властивості та цікаву будову. З погляду на це, дисертаційна робота Б. Р. Ардана є **актуальною** та своєчасною.

Окрім вищезазначеного, про **актуальність** роботи Б. Ардана свідчить також її координація у рамках науково-тематичних програм МОН України «Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України» за науково-дослідними держбюджетними темами «Сtereохімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) та Ag(I) 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).

Дисертаційна робота Б. Р. Ардана викладена на 118 сторінках і складається із анотації, вступу, 4 розділів, висновків, переліку цитованих літературних джерел (109 найменувань), додатків і містить 61 таблицю та 73 рисунки. Загальний обсяг дисертації складає 213 сторінок.

У **вступі** обговорено актуальність роботи, сформувано її мету і завдання для досягнення цієї мети, відмічено новизну та практичну цінність роботи, зазначено особистий внесок дисертанта та показано апробацію результатів дисертаційної роботи.

Автор дисертаційної роботи досконало вивчив та проаналізував літературу за темою дослідження (**1 розділ**) та дійшов висновку, що незважаючи на численні дослідження комплексних сполук Cu(II) та Cu(I) з похідними 1,3,4-тіадіазолів, комплекси Cu(I) з алільними похідними не були відомі. А саме такі похідні, на думку автора, сприятимуть реалізації нових способів координації, зокрема  $\pi$ -взаємодії ліганд-метал.

У **другому розділі** наведені методики синтезу органічних лігандів та комплексних сполук на їх основі, а також методи дослідження отриманих сполук: рентгено-структурний аналіз на монокристалі та ІЧ- і КР-спектроскопія. Усього синтезовано 7 лігандів та 22 комплексні сполуки.

**Третій розділ** по суті є продовженням експериментальної частини роботи, бо містить результати рентгено-структурного дослідження 22 координаційних сполук Cu(I). Ретельно проведена зйомка монокристалів та кваліфіковано зроблені теоретичні обрахунки отриманих Б. Арданом масивів даних дають підстави твердити про **достовірність** отриманих результатів.

Четвертий розділ присвячений обговоренню та узагальненню експериментальних результатів роботи. Автором продемонстровано загальні тенденції утворення координаційних сполук Cu(I) з алільними похідними

1,3,4-тіадіазолів. Як і очікувалось, вирішальну роль, при цьому, відіграють природа лігандів та система водневих зв'язків.

Автором встановлено, що полідентатність лігандів та наявність подвійного зв'язку C=C є основними чинниками прояву ними хелатно-місткової функції, що спричиняє утворення димерних фрагментів  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2+}$  катіонної природи. Цікавим фактом виявилось те, що діалільні похідні 1,3,4-тіадіазолів виступають як тетрадентатні ліганди, задіюючи до координації як обидва атоми Нітрогену, так і обидва подвійні зв'язки C=C. Усе вищезазначене є проявами **наукової новизни** цього дослідження. **Практична** ж цінність роботи полягає у поповненні наших знань про кристалічну структуру нових комплексних сполук, які можна включати у курси лекцій з кристалохімії та неорганічної хімії.

Разом з тим опонент мусить висловити низку зауважень та побажань:

- дещо дивує назва роботи, де є словосполучення «...  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з ...»
- мета роботи не конкретна. Що автор має на увазі під виразом «особливості впливу ліганду»?
- 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.
- описуючи метод змінно-струмного електрохімічного синтезу автор вказує, що «за напруги 0,4-0,8 В відбувається відновлення Cu(I) до Cu(II)», а загальну схему утворення комплексів Cu(I) з L зображує у вигляді рівняння:



Виникає питання, який механізм відновлення – електрохімічний чи хімічний?

- з лігандом L1 отримано 12  $\pi$ -комплексів за напруги від 0,4В до 0,6В та з 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.
- згідно молекулярної структури комплексу 2 (стор. 58) його брутто-формула мала б бути написана як димер.
- 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 4 вона ніяк не характеризується. 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)
- сполука 10, як пише дисертант, є результатом гідролізу комплексу 9. Цікаво чому відбувся гідроліз і чому саме так?
- які експериментальні дані підтверджують запропоновану схему утворення сполуки 12? (рис. 47, стор. 121)

Означені зауваження носять, в основному, дискусійний характер і суттєво не впливають на загальне приємне враження від цієї достатньої за обсягом, логічно побудованої закінченої роботи, яка пройшла кваліфікаційну апробацію а її матеріали достатньо повно опубліковані у провідних наукових періодичних виданнях України та світу. Дисертаційна

робота виконана на високому експериментальному та науково-теоретичному рівні, що свідчить про високу кваліфікацію Б. Р. Ардана як повністю сформованого науковця. Дисертація написана гарною мовою і добре оформлена. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Враховуючи зазначене вище вважаю, що дисертаційна робота Богдана Романовича Ардана «Синтез та стехіометрія  $\pi$ -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів» за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків і рекомендації відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р.), а її автор, Ардан Богдан Романович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

завідувач кафедри неорганічної хімії

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

доктор хімічних наук, професор

О.В. Штеменко

Підпис професора Штеменка О.В. засвідчую

Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ, доц.



О.В. Охтіна