

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Панченко Тетяни Іванівни

"Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Актуальність теми.

Дисертаційна робота Панченко Тетяни Іванівни присвячена вивченню особливостей синтезу та властивостей гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом.

Сучасний стан економіки та довкілля ставить перед наукою взагалі та координаційною хімією зокрема завдання синтезу нових речовин з цікавими каталітичними, магнітними та біологічними властивостями. Пошук відповідних сполук здійснюють також серед гетерометалевих координаційних сполук, які, завдяки включенню у кристалічну структуру атомів різних металів, відповідають вимогам прикладного матеріалознавства та теоретичної хімії. Більше того, встановлення особливостей просторової та електронної будови гетерометалевого ядра сполук та вивчення комплексів з точки зору особливостей реакції на матрицях, відкриває синтетичний шлях до органічних сполук, які отримати іншими методами неможливо. В такому контексті надзвичайно цікавими об'єктами є гетерометалеві комплексні сполук 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи- та тіосемикарбазидом.

Актуальність теми дисертаційної роботи засвідчує її зв'язок з тематикою науково-дослідних робіт з пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки в Україні. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету відповідно до науково-тематичного плану державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України "Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами у водно-органічних та органічних розчинниках" (2014-2018 рр., № державної реєстрації 0114U004691).

Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (197 найменувань) та 5-ти додатків. Зміст основної частини викладений на 94 сторінках друкованого тексту, містить 18 таблиць та 11 рисунків. Загальний обсяг дисертації складає 158 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми досліджень, зв'язок з науковими програмами, вказана мета та основні задачі досліджень, висвітлена наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** узагальнено та систематизовано літературні відомості про основні особливості прямого та матричного методів синтезу координаційних сполук *3d*- та лужних металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, а також спорідненими органічними лігандами – заміщеними основами Шиффа в органічних та водно-органічних розчинниках. Проаналізовано способи координації адендів у комплексах *3d*-елементів та показано утворення хелатних 5- та 6-членних металоциклів в залежності від природи металу та лігандного оточення. На підставі проведеного аналізу літературних джерел сформульовано мету і основні задачі роботи.

У **другому розділі** описано експериментальні методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), нікелю(II), кобальту(II), кадмію(II) та лужних металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, а також фізико-хімічні методи дослідження складу, будови та електропровідних властивостей добутих комплексів.

У **третьому розділі** представлено результати матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), нікелю(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом у відповідних розчинниках, а також обговорення їх складу, будови, фізико-хімічних властивостей, послідовності та основних закономірностей структурних перетворень. Проведено обговорення результати матричного синтезу на досліджених катіонах металів (Cu^{2+} , Cd^{2+}) в залежності від їх хімічної природи та

ефективних зарядів на O-, N-нуклеофільних координуючих центрах використаних похідних основ Шиффа.

У четвертому розділі наведені результати дослідження електропровідності синтезованих комплексів та обґрунтовано можливість їх використання як напівпровідникових матеріалів.

Наукова новизна і достовірність результатів.

Достовірність отриманих дисертантом експериментальних результатів базується на використанні різноманітних сучасних методів дослідження (елементного, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії, вимірювання електропровідності, квантово-хімічних розрахунків).

Синтезовано і виділено в індивідуальному стані 23 комплекси купруму(II), нікелю(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семі-, тіосемікарбазидом (17 добуто вперше). Показано, що у координаційних сполуках 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семі-, тіосемікарбазидом атом металу координується через атоми Оксигену та Нітрогену органічного ліганду з утворенням хелатного вузла $M^2O_2N_2$ ($M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$), тоді як при додатковому використанні сполук Sb^{3+}, Bi^{3+} будова хелатного вузла змінюється на $M^2O_2N_2 \cdot MCl_3$.

Вперше методом матричного синтезу одержані гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L^1M^3Cl_3]$, ($M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$), побудовані з катіонів s-, p-, d-металів та металохелатних циклів. Комплексним фізико-хімічним дослідженням синтезованих сполук встановлено тип хімічного зв'язку (M^1-O) та центри координації катіонів металів (M^2, M^3) з тризарядним аніоном N,N'-біс(оксисаліциліден)семікарбазидом (L^1) (утворюється в наслідок матричного синтезу з участю гетерометалевих комплексів). Вперше запропонована послідовність та обґрунтована особливість взаємодії семі-, тіосемікарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^1, H_2L^2) з деякими 3d-металами в водно-спиртовому розчині.

Встановлено залежність σ -донорної активності депротонованого семі-, тіосемікарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,2}$) або N,N' -біс(оксисаліциліден)семі-, тіосемікарбазиду (L^1, L^2) та катіонів металів (Cu^{2+}, Cd^{2+}), що призводить до утворення координаційних сполук різного складу та будови $[Cu(HL^1)Cl \cdot H_2O]$ та $H_2L^1 \cdot CdCl_2$.

Встановлено, що для синтезованих гетерометальних координаційних сполук в залежності від природи металу та температури, властиві різні електропровідні властивості і добути комплекси можуть бути використані як напівпровідникові матеріали.

Отримані результати сприяють подальшому розвитку методу матричного синтезу з участю гетерометальних координаційних сполук купруму(II), нікелю(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N' -біс(саліциліден)семі-, тіосемікарбазидом та розширенню межі його використання для одержання координаційних сполук як потенційних напівпровідникових матеріалів в мікроелектроніці та вихідних речовин для отримання подвійних оксидів структури перовскіту. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського, кафедрах хімії та хімічної технології, електроніки та наносистем Вінницького національного технічного університету. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 3 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 17 наукових працях: 5 статтях у фахових виданнях (3 з них – у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus); 3 патентах України на корисну модель та 9 тезах доповідей на наукових конференціях. Автореферат дисертації повністю відображає її зміст і достатньо повно охоплює основні викладені положення та результати дослідження.

Дисертаційна робота написана згідно стандартів із послідовним викладенням матеріалів дослідження, її оформлення відповідає існуючим вимогам.

До дисертаційної роботи Панченко Т.І. можна зробити наступні зауваження:

1. Не зовсім зрозуміло, чому для добування сполук $M^1[M^2L^1]_2 \cdot xH_2O$ вихідні речовини змішували у співвідношенні $M^1:M^2:L^1 = 1 : 1 : 1$? Чи є це співвідношення результатом підбору оптимальних умов (для збільшення виходу продукту, чистоти отриманої сполуки) або ж його вибір керувався іншими, не описаними автором в тексті дисертаційної роботи та автореферату, міркуваннями?
2. На мою думку, недостатню увагу приділено результатам квантовохімічних обчислень. Безумовно, автор використав пораховані значення ефективних зарядів на атомах для підтвердження ключової ролі перехідного металу для утворення сполуки $Ba[CuL^1]_2$. Проте, до наведених в додатках малюнків та деяких геометричних параметрів та значень ефективних зарядів на атомах, варто було б додати більше інформації (наприклад, значення ентальпії, вільної енергії Гібса, ентропії) з вихідних файлів після розрахунків.
3. На жаль навіть в додатках немає відомості про умови рентгенівського експерименту та фактори достовірності уточнення структури сполук.
4. Різний спосіб нумерації комплексів у дисертації та тексті автореферату дещо утруднює комплексне сприйняття відповідних частин представлення результатів дослідження.
5. На мою думку, більш коректним є використання термінів семікарбазид, тіосемікарбазид.
6. Використання різних стилів оформлення бібліографічних посилань в списку літератури ускладнює пошук відповідних першоджерел. В списку літератури першого розділу посилання 14, 17 оформлені із значними помилками.

Наведені зауваження, носять, в основному, дискусійний та рекомендаційний характер і не змінюють загального позитивного враження від дисертаційної роботи, що презентує завершене наукове дослідження. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображені у 5 опублікованих працях, 3 патентах та 9 тезах доповідей наукових конференцій, які в достатній мірі відображають основний зміст роботи. Отримані експериментальні дані достовірні, висновки та основні положення дисертації обґрунтовані і не викликають сумнівів.

За актуальністю, обсягом та рівнем виконаного експериментального дослідження, новизною, достовірністю та практичним значенням отриманих результатів дисертаційна робота Панченко Т.І. "Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом" відповідає усім вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор Панченко Тетяна Іванівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01-неорганічна хімія.

Доцент кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка, кандидат хім. наук, доцент



О.В. Павлюк

Підпис Павлюка О.В. засвідчую

Вчений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка



О.С. Грабовецька