

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сливки Юрія Івановича «Структурна хімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок із державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки. Стереохімія кристалічних комплексів галогенідів купруму(I) і аргентуму(I) з ненасиченими лігандами є традиційною сферою інтересів наукової школи, яка успішно розвивається на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка під керівництвом проф. Миськіва М.Г. Інтерес до хімії сполук цього типу обумовлений, в тому числі, участю олефінових комплексів Cu(I) як інтермедіатів в реакціях органічного синтезу, що мають прикладне значення і каталізуються комплексами Cu(I), а також використанням реакцій комплексоутворення солей Cu(I) з олефінами в процесах промислового розділення та очистки ненасичених органічних сполук. Також олефінові π -комплекси Cu(I) є привабливими об'єктами досліджень як перспективні матеріали для нелінійної оптики (НЛО), а аналогічні комплекси Ag(I) цікаві як потенційні фармацевтичні інгредієнти з антибактеріальною, протизапальною та протипухлинною активністю. Відзначимо, що введення до складу алільного похідного азольного циклу з декількома N-, O-, S-донорними центрами значно розширює координаційні можливості цих лігандів і певним чином впливає на структурну організацію та фізико-хімічні властивості відповідних комплексів Cu(I) та Ag(I). При цьому на стадії планування дисертаційної роботи Сливки Ю.І. відома інформація про π -комплекси Cu(I) з алільними похідними азолів була обмежена лише декількома структурно дослідженими сполуками, а для комплексів Ag(I) – всього одним прикладом. Тому тема роботи Сливки Ю.І., яка орієнтована на розробку методів синтезу, встановлення основних принципів структурної організації, деяких властивостей і можливих шляхів прикладного використання π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів, є безумовно актуальною.

Дисертаційна робота Сливки Ю.І. є фрагментом наукових досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка в рамках держбюджетних НДР «Стереохімія π -комплексів Cu(I) і Ag(I) з N-алільними гетероатомними лігандами» (№ ДР 0110U001371, 2010-2011 рр.), «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.), «Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для скінтіляторів, сенсорів та енергоощадних технологій» (№ ДР 0118U003609, 2016-2018), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ ДР 0118U003609, 2018-2020 рр.), а також в рамках українсько-словенського науково-дослідного проекту « Π -комплекси купруму(I) як потенційні сполуки з тривимірним каркасом» (№ ДР 0109U002610, 2009-2010).

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи Сливки Ю.І. показує, що всі розділи досліджень виконані на високому професійному рівні. Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації щодо нових методів синтезу, складу, будови π -комплексів Cu(I) і Ag(I), нелінійно-оптичних характеристик π -комплексів Cu(I) були забезпечені сукупністю результатів ряду незалежних експериментальних та розрахункових методів дослідження: структурних (РСА), спектральних (ІЧ-, КР-, УФ-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопія), магнетохімічних, квантовохімічних DFT-розрахунків, неодноразовим попереднім критичним обговоренням основних результатів досліджень на наукових конференціях різного рівня.

Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна результатів роботи не викликає сумнівів. Серед оригінальних і важливих результатів досліджень Сливки Ю.І. відзначимо наступні:

- розробка методик синтезу алільних похідних азолів, які дозволили отримати 32 нових похідних 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу з виходом 50 – 98 %;
- розробка методик синтезу π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів, які дозволили отримати цільові продукти (всього 107 нових сполук) у вигляді якісних монокристалів;
- перші структурно підтверджені приклади реалізації π -координації олефінових лігандів з солями Cu(I) складу Cu(HSO₄), Cu(C₆H₅SO₃), Cu(*n*-CH₃C₆H₄SO₃) та Cu(ClCH₂COO);
- нетривіальні приклади стабілізації солі AgSiF₅ у складі π -комплексів [Ag(Tetraz7)₂]SiF₅ (Tetraz7 = 1-(3,5-диметилфеніл)-5-алілтїо-1*H*-тетразол), [Ag₂(Triaz8)₃](SiF₅)₂ (Triaz8 = 3-алілтїо-4-аліл-5-феніл-1,2,4-триазол) і σ -комплексу [Ag₂(1-Triaz2)₆](SiF₅)₂;
- перший відомий приклад реалізації взаємодії в системі Cu⁺-FSiF₅²⁻ типу «м'яка кислота» (катіон Cu⁺) – «жорстка основа» (атом фтору аніону SiF₆²⁻) в структурі [Cu₂(1-Triaz2)₂(H₂O)₂SiF₆]·2H₂O;
- оцінка ефективності взаємодії Cu-(C=C) у розчинах ацетонітрилу низки π -комплексів Cu(I) з алільними похідними азолів з використанням даних спектроскопії ЯМР ^1H ;
- результати аналізу слабких міжмолекулярних взаємодій в олефінових π -комплексах Cu(I) у рамках методу поверхонь Гіршфельда;
- демонстрація існування фотоіндукованих НЛО ефектів для низки π -комплексів Cu(I) (величина ефекту складає 30 – 100 % в порівнянні з відомими НЛО матеріалами), що робить подібні π -комплекси Cu(I) перспективними об'єктами подальших досліджень як потенційних лазерних матеріалів.

Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.

Практичне значення мають розроблені методики змінно-струмного електрохімічного синтезу моно- і гетерометальних π -комплексів Cu(I)/Ag(I), Cu(I)/Fe(II), Cu(I)/Zn(II) з алільними похідними азолів. Результати по виявленню НЛО ефектів для π -комплексів Cu(I) можуть бути використані при створенні нових лазерних матеріалів. Практичне значення мають дані РСА π -комплексів (57 сполук) і двох лігандів, які поповнили Кембриджський банк структурних даних, а також впровадження результатів роботи в навчальний процес кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка.

Теоретичне значення результатів роботи Сливки Ю.І. полягає в формулюванні загальних принципів організації координаційних поліедрів π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 32 статті в національних і міжнародних фахових журналах, включаючи публікації в авторитетних "Inorganica Chimica Acta", "Journal of Organometallic Chemistry", "Polyhedron", "Chemical Physics Letters", та 33 тези доповідей наукових конференцій національного і міжнародного рівня. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях з достатньою повнотою відображають зміст роботи.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому. Структура дисертації традиційна і включає вступ, літературний огляд, шість розділів експериментальної частини, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний об'єм дисертації складає 344 сторінок і включає 196 рисунків та 133 таблиці.

Розділ 1 «Огляд літератури» включає аналіз літературних даних щодо методів синтезу олефінових π -комплексів Cu(I) та Ag(I) і структурної хімії комплексів зазначеного типу з алільними похідними азолів. Автор робить висновок про ефективність змінно-струмного електрохімічного методу синтезу π -комплексів Cu(I), тоді як способи одержання олефінових π -комплексів Ag(I) є значно простішими і зводяться до безпосередньої взаємодії компонентів в розчинах. Автор констатує обмеженість відомих даних РСА, що відносяться до π -комплексів Cu(I) і Ag(I) на основі алільних похідних азолів – 1,2,3-триазолу, тетразолів, 1,3,4-тіадіазолу, відсутність відомостей про комплексоутворення Cu(I) із алільними похідними 1,2,4-триазолу, 1,3,4-оксадіазолу, а також практичну відсутність досліджень по π -комплексах Ag(I) із алільними похідними азолів (1 приклад комплексу на основі 1,3-тіазолу), що і забезпечило вибір об'єктів та напрямків досліджень.

Розділ 2 «Методика експериментальних досліджень» містить відомості про вихідні реагенти і розчинники, опис методик синтезу монокристалів моно- і гетерометальних π -комплексів Cu(I) і Ag(I), опис та апаратурне оформлення використаних в роботі фізико-хімічних методів дослідження, посилання на пакети розрахункових програм.

Розділ 3 «Експериментальна частина» містить методики синтезу алільних похідних азолів і відповідних π -комплексів Cu(I) і Ag(I), характеристики

рентгеноструктурного експерименту, рентгенографічні параметри синтезованих комплексів і деяких лігандів, характеристики ІЧ-спектрів π -комплексів.

В розділі 4 «Особливості кристалічної будови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними триазолу, тетразолу, окса- та тіадіазолу» звертають на себе увагу результати кристалохімічного аналізу комплексу $[\text{Cu}_2(1\text{-Triaz2})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16) з нестандартним типом «м'яко-жорсткої» взаємодії $\text{Cu}^+ - \text{FSiF}_5^{2-}$. Подібна взаємодія відсутня в комплексі з близьким складом $[\text{Cu}_2(1\text{-Triaz2})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6$ (17), в структурі якого позицію атому фтору у тригонально-пірамідальному оточенні Cu(I) посідає O-атом молекули метанолу.

В розділі 5 «Кристалохімія π -координаційних сполук аргентуму(I) з алільними похідними триазолу, тетразолу, окса- та тіадіазолу» безсумнівний інтерес викликають структури $[\text{Ag}_2(1\text{-Triaz2})_6](\text{SiF}_5)_2$ (84), $[\text{Ag}_2(\text{Triaz8})_3](\text{SiF}_5)_2$ (87) і $[\text{Ag}(\text{Tetraz7})_2]\text{SiF}_5$ (95), – перші приклади стабілізації пентафторосилікату AgSiF_5 з катіоном перехідного металу у складі σ - і π -комплексів відповідно.

Розділ 6 «Аналіз кристалічної інженерії π -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів» включає, зокрема, результати аналізу взаємодії $\text{Cu} - (\text{C}=\text{C})$ у цих комплексах в залежності від типу лігандного оточення, а також запропоновану класифікацію способів організації координаційних фрагментів (вузлів) комплексів Cu(I) (55).

В розділі 7 «Обчислення DFT, аналіз поверхонь Гіршфельда та властивості π -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів» представлені результати DFT-розрахунків геометрії і електронної будови, теоретичних електронних спектрів і спектрів КР комплексів, які дозволили провести коректне віднесення коливань в експериментальних спектрах КР. В свою чергу, проведені експерименти по вивченню НЛО ефектів для низки π -комплексів Cu(I) продемонстрували наявність величини ефекту від 30 % до 100 % у порівнянні із відомим НЛО-матеріалом $\alpha\text{-BiV}_3\text{O}_6$.

За текстом дисертації і автореферату є такі зауваження:

1. На жаль, для отриманих в роботі ІЧ-спектральних характеристик комплексів (стор. 143-147, 151, 156) не проведено віднесення коливань, і вони ніяк не враховуються при аналізі даних спектроскопії КР, тобто автор не скористався можливістю провести аналіз повних коливальних спектрів.
2. Не зрозуміло, чому автор розглядає розчин кремнефтороводневої кислоти (КФК) як суміш HSiF_5 та H_2SiF_6 (стор. 158, 159, 161): більш коректно казати про суміш $\text{H}[\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ та H_2SiF_6 , хоча насправді це рівноважна суміш трьох фторокомплексів кремнію. Зазвичай в роботах по хімії КФК її склад описують формулою H_2SiF_6 .
3. На стор. 336 допущена описка: солі AgSiF_5 був помилково приписаний склад Ag_2SiF_5 .
4. Автор в текстах дисертації і автореферату ніяк не коментує геометрію аніону SiF_5^- у складі комплексів 84, 87 і 95. Тим часом в залежності від поляризуючого ефекту катіону вона може змінюватися від D_{3h} до C_{3v} , і, очевидно, це потрібно було якось обговорити.

5. У тексті відсутня спроба пояснити, чому в складі комплексів Cu(I) вдається ізолювати лише солі аніону SiF_6^{2-} , а в складі комплексів Ag(I) – лише солі аніону SiF_5^- .
6. Висновки до розділів роботи, за винятком літературного огляду, в дисертації відсутні, хоча коротке підведення деяких загальних підсумків покращує сприйняття матеріалів роботи.
7. Обсяг дисертації міг би бути мінімізований за рахунок прибирання з тексту літературного огляду численних таблиць (всього 35) з зазначенням довжин зв'язків і валентних кутів. Деякі довжини зв'язків Cu–L і валентні кути можуть бути приведені по тексту.

Зазначимо, що зроблені зауваження мають характер побажань, можуть бути предметом дискусії і принципово не впливають на загальну безумовно позитивну оцінку дисертації Сливки Ю.І. Автор виконав великий обсяг експериментальних синтетичних, структурних і спектральних досліджень, а також квантово-хімічних розрахунків. Представлена дисертація в цілому є закінченим дослідженням, результати якого мають суттєві елементи наукової новизни і певні перспективи практичного використання. Оригінальність технічних рішень автора щодо способів синтезу монокристалів моно- і гетерометальних π -комплексів Cu(I) підтверджена двома патентами України на корисну модель. Успіх досліджень був в значній мірі забезпечений завдяки ефективному міжнародному співробітництву автора з колегами з Польщі, Словенії і Фінляндії. Поставлені автором мета та задачі дисертаційного дослідження виконані у повній мірі. Автореферат дисертації за структурою і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Запропоновані автором методики синтезу комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів можуть бути використані в подальших дослідженнях наукових груп, які працюють в галузі координаційної хімії π -комплексів цих елементів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення. Таким чином, дисертаційна робота Сливки Ю.І. є закінченим дослідженням з суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів і добре обгрунтованими висновками. З урахуванням цього вважаю, що дисертація Сливки Ю.І. відповідає усім вимогам, що висуваються до докторських дисертацій згідно з п. 10 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

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



пис В.О. Гельмбольдт
[Signature]
ЗАСВІДЧУЮ
Вчений секретар Одеського
національного медичного університету