

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сливки Юрія Івановича «Структурна хімія  $\pi$ -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  $\pi$ -комpleksi 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  $\pi$ -комплекси Cu(I) з аліальними похідними азолів була обмежена лише декількома структурно дослідженіми 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  $\pi$ -комплексів Cu(I) та Ag(I) з аліальними 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  $\pi$ -комплексів Cu(I) і Ag(I) з N-аліальними гетероатомними лігандами» (№ ДР 0110U001371, 2010-2011 pp), «Хімічний зв'язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густота з рентгенівської дифракції» (№ ДР 0112U001280, 2012-2014 pp.), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ ДР 0115U003257, 2015-2017 pp.), «Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій» (№ ДР 0118U003609, 2016-2018), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ ДР 0118U003609, 2018-2020 pp.), а також в рамках українсько-словенського науково-дослідного проекту «Пі-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  $\pi$ -комплексів Cu(I) і Ag(I), нелінійно-оптичних характеристик  $\pi$ -комплексів Cu(I) були забезпечені сукупністю результатів ряду незалежних експериментальних та розрахункових методів дослідження: структурних (PCA), спектральних (ІЧ-, КР-, УФ-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -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-тиадіазолу з виходом 50 – 98 %;
- розробка методик синтезу  $\pi$ -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 підтвержені приклади реалізації  $\pi$ -координації олефінових лігандів з солями Cu(I) складу Cu(HSO<sub>4</sub>), Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>), Cu(*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>) та Cu(ClCH<sub>2</sub>COO);
- нетривіальні приклади стабілізації солі AgSiF<sub>5</sub> у складі  $\pi$ -комплексів [Ag(Tetraz7)<sub>2</sub>]SiF<sub>5</sub> (Tetraz7 = 1-(3,5-диметилфеніл)-5-алілтіо-1*H*-тетразол), [Ag<sub>2</sub>(Triaz8)<sub>3</sub>](SiF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Triaz8 = 3-алілтіо-4-аліл-5-феніл-1,2,4-триазол) і  $\sigma$ -комплексу [Ag<sub>2</sub>(1-Triaz2)<sub>6</sub>](SiF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>;
- перший відомий приклад реалізації взаємодії в системі Cu<sup>+</sup>–FSiF<sub>5</sub><sup>2-</sup> типу «м'яка кислота» (катіон Cu<sup>+</sup>) – «жорстка основа» (атом фтору аніону SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) в структурі [Cu<sub>2</sub>(1-Triaz2)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>]<sup>·</sup>2H<sub>2</sub>O;
- оцінка ефективності взаємодії Cu–(C=C) у розчинах ацетонітрилу низки  $\pi$ -комплексів Cu(I) з алільними похідними азолів з використанням даних спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ ;
- результати аналізу слабких міжмолекулярних взаємодій в олефінових  $\pi$ -комплексах Cu(I) у рамках методу поверхонь Гіршфельда;
- демонстрація існування фотоіндукованих НЛО ефектів для низки  $\pi$ -комплексах Cu(I) (величина ефекту складає 30 – 100 % в порівнянні з відомими НЛО матеріалами), що робить подібні  $\pi$ -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  $\pi$ -комплексів  $Cu(I)/Ag(I)$ ,  $Cu(I)/Fe(II)$ ,  $Cu(I)/Zn(II)$  з алільними похідними азолів. Результати по виявленню НЛО ефектів для  $\pi$ -комплексів  $Cu(I)$  можуть бути використані при створенні нових лазерних матеріалів. Практичне значення мають дані РСА  $\pi$ -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  $\pi$ -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.

**Зauważення 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  $\pi$ -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  $\pi$ -комплексів  $Cu(I)$ , тоді як способи одержання олефінових  $\pi$ -комплексів  $Ag(I)$  є значно простішими і зводяться до безпосередньої взаємодії компонентів в розчинах. Автор констатує обмеженість відомих даних РСА, що відносяться до  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -комплексів  $Cu(I)$  і  $Ag(I)$ , характеристики

рентгеноструктурного експерименту, рентгенографічні параметри синтезованих комплексів і деяких лігандів, характеристики ІЧ-спектрів  $\pi$ -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-піраміdalному оточенні Cu(I) посідає O-атом молекули метанолу.

**В розділі 5** «Кристалохімія  $\pi$ -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  $\text{AgSiF}_5$  з катіоном перехідного металу у складі  $\sigma$ - і  $\pi$ -комплексів відповідно.

**Розділ 6** «Аналіз кристалічної інженерії  $\pi$ -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  $\pi$ -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 вивченю НЛО ефектів для низки  $\pi$ -комплексів Cu(I) продемонстрували наявність величини ефекту від 30 % до 100 % у порівнянні із відомим НЛО-матеріалом  $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ .

За текстом дисертації і автореферату є такі зауваження:

- 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.
- Не зрозуміло, чому автор розглядає розчин кремнефтовородневої кислоти (КФК) як суміш  $\text{HSiF}_5$  та  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (стор. 158, 159, 161): більш коректно казати про суміш  $\text{H}[\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})]$  та  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , хоча насправді це рівноважна суміш трьох фторокомплексів кремнію. Зазвичай в роботах по хімії КФК її склад описують формулою  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .
- На стор. 336 допущена описка: солі  $\text{AgSiF}_5$  був помилково приписаний склад  $\text{Ag}_2\text{SiF}_5$ .
- Автор в текстах дисертації і автореферату ніяк не коментує геометрію аніону  $\text{SiF}_5^-$  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  $\text{SiF}_6^{2-}$ , а в складі комплексів Ag(I) – лише солі аніону  $\text{SiF}_5^-$ .
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  $\pi$ -комплексів Cu(I) підтверджена двома патентами України на корисну модель. Успіх досліджень був в значної 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  $\pi$ -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 обґрунтованими 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



Відповідь  
Вчений секретар Одеського  
національного медичного університету