

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сливки Юрія Івановича “Структурна хімія  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  та  $\text{Ag(I)}$  з алільними похідними азолів”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Сливки Юрія Івановича присвячена розробці експериментальних підходів до синтезу  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів (1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-гіадіазолу, 1,3,4-оксадіазолу), встановленню будови синтезованих сполук та основних принципів кристалічної інженерії згаданих класів сполук. Вибір напрямку досліджень обумовлений як обмеженою кількістю даних по синтезу монокристалів  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  та практично повною відсутністю аналогічної інформації стосовно  $\pi$ -комплексів  $\text{Ag(I)}$  з алілазолами так і систематичного аналізу їх структурних особливостей. Окрім того значний інтерес викликає також дослідження нелінійно-оптичних властивостей  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) на предмет генерації другої та третьої оптичних гармонік і їх використання в лазерній техніці, а також деякі медичні спрямування сполук, що розглядаються. Не слід також забувати, що  $\pi$ -комплекси купруму(I) є дуже цікавими об'єктами з точки зору їх можливих каталітичних, фотолюмінесцентних та сегнетоелектричних властивостей.

Все вище сказане а також дослідження нелінійно-оптичних властивостей  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) на предмет генерації другої та третьої оптичних гармонік свідчить про те, що задачі, які були поставлені в дисертаційній роботі Ю.І.Сливки є **безумовно актуальними**.

Робота виконувалася на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках держбюджетних НДР: “Стереохімія  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  і  $\text{Ag(I)}$  з *N*-алільними гетероатомними лігандами” (державний реєстраційний номер 0110U001371, 2010-2011 рр.), “Хімічний зв'язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густина з рентгенівської дифракції” (державний реєстраційний номер 0112U001280, 2012-2014 рр.), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (державний реєстраційний номер 0115U003257, 2015-2017 рр.), “Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для скінтіляторів, сенсорів та енергоощадних технологій” (державний реєстраційний номер 0118U003609, 2016-2018), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609, 2018-2020 рр.); а також в рамках білатерального українсько-словенського науково-дослідного проекту “ $\Pi$ -комплекси купруму(I) як потенційні сполуки з тривимірним каркасом” (державний реєстраційний номер 0109U002610, 2009-2010).

Робота, що опонується, залишає позитивне і цілісне враження. В її синтетичній частині автором методом змінно-струмного електрохімічного синтезу та методом безпосередньої взаємодії компонентів одержано і рентгенівським методом монокристалу детально досліджено кристалічну будову 107 нових координаційних сполук, серед яких 80  $\pi$ -комплексів купруму(I) та 22  $\pi$ -комплекси аргентуму(I) на основі 31 алільного похідного азолів, що були для цього спеціально синтезовані. Частина сполук була досліджена додатково сучасними спектральними методами як у твердому стані, так і в розчині – ЯМР

спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання, вимірювання магнітної сприйнятливості. В роботі вдало поєднані фізико-хімічні методи дослідження та теоретичні підходи до пояснення отриманих експериментальних даних (квантово-хімічні розрахунки (DFT) та метод поверхонь Гіршфельда для аналізу міжмолекулярних взаємодій). Проведені дослідження дозволили авторові продемонструвати можливості цілеспрямованої синтезу сполук та керування їх функціональними властивостями і намітити напрямки їх можливого практичного застосування.

Дисертаційна робота Сливки Ю.І. складається з анотації, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (317 найменувань) та додатків (обсягом 125 сторінок). Загальний обсяг дисертації становить 344 сторінки, що містять 196 рисунків та 133 таблиці.

**Перший розділ** дисертації присвячено огляду літератури (до 2020 року включно) за темою дисертації. В ньому проаналізовано відомі підходи до синтезу олефінових комплексів  $\text{Cu(I)}$  та  $\text{Ag(I)}$ , проведена загальна структурна характеристика відомих  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними ряду азолів (57 комплексів), та єдиного відомого  $\pi$ -комплексу аргентуму(I) з 2-(диаліламіно)-1,3-тіазолом. Автором показано, що змінно-струмний електрохімічний метод одержання кристалів на електродах домінує над класичними методами синтезу і із близько тисячі структурно вивчених олефінових комплексів купруму(I) та аргентуму(I) на основі алільних похідних азолів вивчено лише, як уже згадувалось, 57  $\pi$ -комплексів купруму(I) та лише 1  $\pi$ -комплекс аргентуму(I). Останній факт робить цю роботу особливо актуальною.

Методикам експериментальних досліджень, що були використані в даній роботі, викладенню розроблених синтетичних процедур для різноманітних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  та  $\text{Ag(I)}$  присвячений **другий розділ** дисертації, де розглядаються також запатентовані автором модифіковані способи електрохімічного вирощування кристалів. В цьому ж розділі описані методики проведення ЯМР-, ІЧ- та КР-спектральних, спектрофотометричних, рентгеноструктурних та рентгенофазових досліджень, а також загальні підходи до проведення квантово-хімічних розрахунків.

В **третьому розділі** наведені конкретні методики синтезу як використаних в роботі органічних алілазолів, так і усіх  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I), серед яких хотілося б відзначити ряд запатентованих автором оригінальних препаративних методів. Додатково потрібно зазначити, що появи деяких із монокристалів сполук приходилося очікувати на протязі декількох тижнів, а то і місяця. Більшість органічних лігандів та, на жаль, лише деякі з комплексів були охарактеризовані спектральними (ЯМР та/або ІЧ) даними. Для всіх синтезованих  $\pi$ -комплексів та деяких органічних лігандів наведені характеристики рентгеноструктурного експерименту та рентгенографічні параметри.

**Четвертий розділ** дисертації, в якому, в першу чергу представлено кристалографічні дані, присвячений детальному аналізу кристалічних та молекулярних структур ряду органічних алілазолів та отриманих  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів. Автором окремо розглядаються галогенідні  $\pi$ -комплекси купруму(I) та  $\pi$ -координаційні сполуки з іонними солями купруму(I). В останньому випадку вельми цікавим виявився вперше виявлений факт безпосереднього зв'язку  $\text{Cu}^+ - \text{FSiF}_5^{2-}$ .

**П'ятий розділ** дисертації схожий за своєю структурою з четвертим розділом, з тією лише різницею, що він присвячений дослідженню будови сполук координаційних сполук

алілазолів з іонами аргентуму(I). Тут слід зазначити, що практично всі описані сполуки є першими олефіновими  $\pi$ -комплексами аргентуму(I) з алільними похідними азолів. Проведено детальний аналіз 10 типів координаційних вузлів у синтезованих  $\pi$ -комплексах аргентуму(I).

Детально аналізуючи геометричні параметри координаційного вузла купруму(I) в уже описаних раніше та синтезованих у даній роботі сполук автором було визначено 55 структурних фрагментів в  $\pi$ -комплексах купруму(I) з алільними похідними азолів, чому, в першу чергу, присвячений **шостий розділ** дисертації. Для визначення цих типів до уваги були прийняті параметри зв'язків в межах координаційного вузла, а також т.з. геометричний індекс  $\tau_4$  для поліедра центрального атома з КЧ=4. Наслідком такого аналізу було створення структурного генезису для кожного з визначених структурних фрагментів.

В **шостому розділі** автором була проаналізована також природа взаємодії Cu-(C=C) як двохсторонній обмін електронами виходячи з формалізму теорії Дьюара-Чатта-Дункансона. При цьому були знайдені кореляції взаємозв'язку між кутом  $\omega$ (C-Cu-C) і  $d$ (C=C) та  $\omega$ (C-Cu-C) і  $d$ (Cu-m) (m – відстань між іоном Cu<sup>+</sup> і серединою зв'язку C=C. Ефективність взаємодії між іоном Cu<sup>+</sup> і зв'язком C=C відслідковується також за допомогою методу ЯМР спектроскопії.

Дуже насиченим з точки зору різноманіття розглядуваних питань є заключний **сьомий розділ** дисертації. З метою інтерпретації експериментальних спектрів КР автором проведені квантово-хімічні DFT розрахунки восьми синтезованих сполук. Одержані рівноважні геометрії були використані для розрахунку відповідних теоретичних раманівських спектрів. Іншим теоретичним підходом до пояснення характеристик синтезованих автором сполук був аналіз поверхонь Гіршфельда, які є корисними для опису і візуалізації слабких взаємодій в межах кожної окремої структури. Окрім суто теоретичних досліджень в цьому розділі дисертації розглянуті також деякі експериментальні аспекти, що стосуються властивостей деяких  $\pi$ -комплексів. Так, автором були досліджені магнітні характеристики  $\pi$ -комплексів купруму(I), що містять у своєму складі парамагнітні іони Cu(II) та Fe(II). Надзвичайно цікавим є експериментальне визначення другої та третьої оптичної гармонік при дослідженні нелінійно-оптичних ефектів деяких із синтезованих автором  $\pi$ -комплексів купруму(I), що свідчить про перспективність отримання та вивчення комплексів таких типів.

Використаний в роботі арсенал взаємодоповнюючих сучасних фізико-хімічних методів дослідження, який поряд з традиційними фізико-хімічними методами (ЯМР-, ІЧ-, раманівська спектроскопія, електронні спектри поглинання, магнетохімічні дослідження), включав метод найбільш інформативний для вивчення сполук даного типу (рентгеноструктурний аналіз), дозволив дисертанту отримати **нові фундаментальні наукові результати**, серед яких до найбільш важливих відносяться наступні:

- модифікованим методом змінно-струмного електрохімічного синтезу, а також безпосередньою взаємодією компонентів, шляхом розробки методик синтезу, вперше отримано у вигляді якісних монокристалів та досліджено будову 107 нових координаційних сполук, з яких 102 –  $\pi$ -комплекси купруму(I) та аргентуму(I) на основі 31 алільного похідного азолів.
- вперше вивчено координаційну поведінку алільних похідних 1,2,4-триазолу, тетразол-5-тіолу та алільних похідних оксадіазолу щодо Cu(I).

- вперше одержано та досліджено олефінові  $\pi$ -комплекси солей купруму(I), де аніонами виступають частки, що не відносяться до м'яких основ:  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  та  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ .
- вперше зафіксована присутність аніону  $\text{SCN}^-$  у координаційному оточенні  $\pi$ -координованого іона  $\text{Cu(I)}$ .
- вперше вивчено координаційну поведінку алільних похідних 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу по відношенню до  $\text{Ag(I)}$ . Також вперше виділено та досліджено  $\pi$ -комплекс аргентуму(I) у присутності аніону  $\text{SiF}_5^-$ .
- на основі даних ПМР спектроскопії вперше для  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними органічних сполук оцінено ефективність взаємодії  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  у розчині.
- для  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  з алільними похідними азолів вперше проведені квантово-хімічні розрахунки (DFT) щодо оптимізації фрагментів сполук і розрахунку теоретичних спектрів КР (з метою інтерпретації експериментальних результатів) та теоретичних спектрів поглинання в УФ-Вид області спектру.
- всебічно проаналізовано аспекти кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів, виявлено основні способи побудови координаційних вузлів для зазначеного класу сполук.
- Вперше для олефінових  $\pi$ -комплексів купруму(I) застосовано метод поверхонь Гіршфельда для аналізу міжмолекулярних взаємодій.
- Вперше проведені дослідження нелінійно-оптичних властивостей кристалів  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів. Показана висока ефективність генерації другої (SHG) та третьої (THG) оптичних гармонік.

Поряд з високою науковою цінністю результати, отримані дисертантом, мають **практичне значення**. Перш за все воно полягає в запропонованих і захищених деклараційними патентами або патентами на корисну модель методах синтезу кристалів різних типів  $\pi$ -комплексів купруму(I). Крім того, отримані автором деякі  $\pi$ -комплекси купруму(I) можуть знайти застосування при створенні нових матеріалів з цінними властивостями і пристроїв на їх основі.

Разом з тим, при ознайомленні з дисертаційною роботою виникають ряд питань і зауважень.

1. В роботі зовсім не акцентується увага на власне органічних лігандах, які використовуються при синтезі  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I). Хотілося б почути ідеологію автора стосовно вибору замісників у азолах. Особливо це стосується ряду Tetraz3, Tetraz4, Tetraz5, Tetraz6, Tetraz7. Цікаво також, чому автор вирішив використовувати в реакціях утворення  $\pi$ -комплексів суміш ізомерів 1-Triaz2 і 2-Triaz2 та 1-Triaz7, 2-Triaz7 4-Triaz7 без їх розділення? До експериментальної частини відноситься також питання про те, чим був викликаний вибір тієї чи іншої температури для проведення РСтА (табл.3.1) та вибірковість спектрального вивчення (не вивчення) тих чи інших комплексних сполук?
2. Аналізуючи геометричні параметри  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку в  $\pi$ -комплексах купруму(I) та аргентуму(I) автор часто порівнює їх з такими для етилену. На мою думку більш

коректним було б порівняння отриманих автором параметрів з такими для відповідних або подібних за своїми електронними параметрами алільних похідних.

3. Розуміючи, що основною метою досліджень було вивчення  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) в кристалічному стані, окремого обговорення заслуговує, на мою думку, поведінка розглянутих сполук у розчинах. Оскільки вони є переважно діаманітними, то їх більш глибоке вивчення за допомогою ЯМР-спектроскопії допомогло б авторові значно краще розібратися в причинах утворення тих чи інших структур в кристалічному стані. Поведінка синтезованих  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) в розчині, їх будова, можливі конформаційні та/або ізомерні переходи були б корисними з точки зору їх каталітичної активності, спектральних характеристик та ін. Наприклад, цікавим є факт уширення сигналів у сполуках 26 і 30 в порівнянні зі сполукою 27 на рис.6.3, що може вказувати на проходження якихось динамічних процесів в розчинах цих сполук. До речі  $^{19}\text{F}$ -ЯМР спектроскопія (як у розчині, так і в твердому стані) могла б стати підтвердженням задекларованих автором контактів  $\text{Cu-FSiF}_5$ .
4. Не підлягає сумніву важливість проведення DFT обчислень для оптимізації геометричної структури та встановлення електронних характеристик  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I). В той же час виникає питання доцільності проведення таких розрахунків для фрагментів 65 та 66 (без води), якщо такі частки не були підтверджені експериментально? Підтвердженням цього є висновки піч та експериментальні дані по КР спектроскопії (с.420-421). Якими факторами керувався автор при виборі об'єктів як для DFT розрахунків так і для аналізу поверхонь Гіршфельда?
5. Результати вивчення нелінійно-оптичних властивостей для кристалів  $\pi$ -комплексів показали високу ефективність фотоіндукованої генерації другої та третьої оптичної гармоніки. Але наскільки «живучі» досліджені з цією метою кристали? Як довго вони можуть «працювати»?
6. Загалом, дисертаційну роботу викладено хорошою літературною мовою. Однак автору не вдалось уникнути використання деяких невдалих та ряду помилок в тексті: i)  $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  (с.96) ii) «спеціальна кювета» (с.98) в ЯМР спектроскопії називається ампулою; iii) в сполуці  $\text{Triaz6}$  є лише 5 ароматичних протонів, а в описі спектру (с.106) автор знайшов 8; iv) на с.187 згадується про чотирнадцятичленний цикл в  $\{\text{Cu}_2(\text{Triaz5})_2\}$ , хоча там реалізується дев'ятичленний цикл; v) на с.317 і 336 вказується сполука  $\text{Ag}_2\text{SiF}_5\dots$

Зазначені недоліки не впливають на загальну високу оцінку роботи і не знижують наукову значимість отриманих автором результатів. Робота виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні. Постановка задач дослідження добре мотивована, обробка експериментальних результатів проведена коректно. Об'єктивність і достовірність наукових положень та висновків визначаються застосуванням широкого набору сучасних методів дослідження та добрим узгодженням результатів незалежних вимірювань.

Основні наукові результати, отримані при виконання роботи, достатньо повно висвітлені в опублікованих наукових працях, а зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

На основі викладеного вважаю, що дисертаційна робота Ю.І.Сливки «Структурна хімія  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu(I)}$  та  $\text{Ag(I)}$  з алільними похідними азолів» є завершеним

фундаментальним дослідженням в галузі неорганічної хімії і отримані при її виконанні нові науково обґрунтовані результати вирішують важливу наукову проблему щодо розробки синтетичних підходів, встановлення будови і основних принципів кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів (тріазолів, тетразолів, тіадіазолів, оксадіазолів) та управління їх фізичними і фізико-хімічними властивостями. Дисертаційна робота за актуальністю обраної теми, науковою новизною, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення і обґрунтованістю висновків повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 і 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, із подальшими змінами, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Професор кафедри неорганічної хімії  
Київського національного університету  
ім. Тараса Шевченка  
доктор хімічних наук



Р.Д.Лампека

ПІДПИС ЗАСІДНИКА  
ВЧЕНОГО СЕКРЕТАРА НАЧ  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
16.06.2020р

