

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.

Дисертаційна робота Юрія Івановича Сливки, метою якої була розробка нового підходу для цілеспрямованого синтезу, встановлення будови та основних принципів структурної інженерії π -комплексів Cu(I) і Ag(I) з алільними похідними азолів, є вельми цікавим та своєчасним дослідженням. Незважаючи на більш ніж сторічну історію першого синтезу подібних сполук, дослідження їх будови та розширення асортименту не втрачають своєї актуальності і до нині. Відкриваються нові властивості таких сполук, зокрема каталітичні, біомедичні, фотолюмінесцентні, синергетичні, оптичні та інші. І я впевнений, що серед 107 синтезованих І. Ю. Сливкою структурно досліджених комплексних сполук нового класу знайдуться такі, які будуть мати корисні властивості.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках держбюджетних НДР: “Стереохімія π -комплексів Cu(I) і 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 сцинтиляторів, 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 “ Π -комплекси купруму(I) як потенційні сполуки з тривимірним каркасом” (державний реєстраційний номер 0109U002610, 2009-2010)

Дисертаційна робота побудована традиційно 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. У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету і завдання, об’єкт та предмет дослідження, методи дослідження, відображено зв’язок теми з існуючими науковими розробками кафедри неорганічної хімії,

висвітлено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, викладено відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації

Перший розділ присвячений детальному огляду літературних даних за вказаною тематикою, який дав можливість виділити три основних методи синтезу алільних π -комплексів Cu(I) та Ag(I), спрямованих, в основному, на стабілізацію чутливих до води та кисню сполук. Також, проведений глибокий кристалографічний аналіз, який дозволив сформулювати мету та задачі роботи.

Другий розділ містить методики експериментальних досліджень і характеристики вихідних речовин. Показана, також, суть модифікацій основного методу синтезу монокристалів алільних π -комплексів Cu(I) та Ag(I), які були запропоновані автором і поліпшили процес синтезу цільових продуктів.

У **третьому** розділі описані методики синтезу органічних лігандів та координаційних сполук Cu(I) та Ag(I) на їх основі.

Четвертий та п'ятий розділи присвячені детальному опису та аналізу особливостей кристалічної будови 107 координаційних сполук Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними триазолу, тетразолу, окса- та тіадіазолу. Для π -комплексів Ag(I) знайдені 10 типів координаційних вузлів, на основі яких проведена класифікація досліджених сполук.

У **шостому** розділі, на базі величезного фактичного структурного матеріалу показано, що значна деформація тетраедричного оточення Cu(I) спричинена внеском π -дативної складової зв'язку $\text{Cu} \rightarrow (\text{C}=\text{C})$ і знайдена кореляція між ступенем такої деформації та відстанню між центральним атомом та апікальним лігандом.

Беззаперечним успіхом автора є розробка методики кількісної характеристики ефективності зв'язування $\text{Cu} \rightarrow (\text{C}=\text{C})$, яка базується на співставленні даних ЯМР та рентгеноструктурних даних досліджуваних комплексів. Звичайно, якась доля похибки мусить бути у цих розрахунках, оскільки порівнюються дані для речовини у розчині та конденсованій фазі, але в цілому така характеристика зв'язку вірно відображає загальну тенденцію ефективності зв'язування.

Крім цього, у шостому розділі, який, на мій погляд, є найбільш наукоємним, автор дослідження намагається за способом організації координаційних вузлів мідних комплексів класифікувати їх на 55 груп. Таке різноманіття способів організації не свідчить на користь узагальнення

отриманих даних, а, навпаки, говорить про індивідуальну поведінку системи Cu(I) – азольний ліганд при організації координаційного ядра.

Цікавим як з теоретичної так і з практичної точок зору є **сьомий** розділ дисертації, де приводяться дані квантово-механічних розрахунків та експериментальні результати дослідження нелінійно-оптичних та магнітних властивостей отриманих π -комплексів.

Розрахунки методом DFT дали можливість детального віднесення смуг поглинання в електронних спектрах розчинів низки отриманих комплексів та смуг коливання цих же комплексів в спектрах КР. А вивчення нелінійно-оптичних властивостей дало надію на можливість використання деяких із отриманих сполук у якості матеріалів з ефективними нелінійно-оптичними властивостями у чому, зокрема, проявляється і **практична цінність** роботи Ю. І. Сливки.

Щодо **наукової новизни** дослідження мушу зазначити, що усі отримані дані є новими: 107 нових координаційних сполук, модернізовані методи синтезу, кількісна оцінка ефективності зв'язування Cu(I) \rightarrow ($-\text{C}=\text{C}-$), інтерпретація за допомогою квантово-хімічних розрахунків коливальних та електронних спектрів синтезованих сполук та уточнення їх геометрії.

Виконана велика за обсягом робота, розв'язані усі поставлені задачі. Однак, і ця робота не позбавлена деяких недоліків і іноді викликає запитання, які потребують конкретних відповідей:

- метою роботи є розробка нового підходу для цілеспрямованого синтезу, встановлення будови та основних принципів структурної інженерії π -комплексів Cu(I) та Ag(I)... . У чому ж суть «нового підходу для синтезу» та «нового підходу до основних принципів структурної інженерії π -комплексів Cu(I) та Ag(I)»?
- у літературному огляді відсутні відомості про застосування подібних сполук.
- синтез: вихід цільового комплексу за удосконаленою методикою, переважно, 20-40% (5,5 мл розчину!). Чи можна за цими методиками одержувати речовини для нелінійної оптики або медицини?
- чому не усі дослідженні методом РСА комплекси потрапили у Кембриджську базу структурних даних?
- у розділах №№ 4,5 (~200 сторінок тексту!) відсутній аналіз особливостей є лише констатація фактів (отриманих даних).
- який загальний вплив азольних замісників на кількісну характеристику ефективності π -координації алільного фрагменту до центрального атома комплексоутворювача?

- у розділі «висновки» пункти №№ 3,4 важко назвати висновками, оскільки не міститься пояснень (узагальнень) чому саме так а не інакше.
- важливий з наукової точки зору факт щодо кореляції даних ЯМР та РСА не був відображений у висновках.

Зазначені зауваження носять, в основному, дискусійний характер і суттєво не впливають на дуже хороше враження від цієї логічно побудованої, завершеної наукової роботи, яка за своїм об'ємом, науковою новизною, актуальністю та висновками повністю відповідає вимогам п. 10 «Порядку присудження наукових ступенів» до докторських дисертацій, а її автор Сливка Юрій Іванович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат та опубліковані наукові праці повністю відображають зміст дисертаційної роботи, яка написана гарною українською мовою і не містить значної кількості помилок.

Зав. каф. неорг. хімії ДВНЗ УДХТУ
доктор хімічних наук, професор

О. В. Штеменко

Підпис професора Штеменка О. В. засвідчую

Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ



Л. Л. Руднева