

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня доктора хімічних наук Сливці Юрію Івановичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Структурна хімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 8 вересня 2020 року, протокол № 5/3.

Сливка Юрій Іванович, 1982 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2005 році за спеціальністю “Хімія”.

Наукові ступені і вчені звання:

- Кандидат хімічних наук з 2009 року.

У 2020 році закінчив докторантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді старшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з березня 2015 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: професор Миськів Мар’ян Григорович, доктор хімічних наук, професор Львівського національного університету імені Івана Франка.

Здобувач має 67 опублікованих праць за темою дисертації, з них 7 праць, написаних без співавторів, 0 монографій, 9 статей в наукових фахових виданнях України, 23 статті у закордонних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 2 патенти України, в тому числі:

1. **Slyvka Yu.** The novel copper(I) π, σ -complexes with 1-(aryl)-5-(allylthio)-1*H*-tetrazoles: Synthesis, structure characterization, DFT-calculation and third-order

nonlinear optics / **Yu. Slyvka**, E. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, A. A. Fedorchuk, N. Pokhodylo, I. Kityk, M. Mys'kiv // J. Coord. Chem. – 2019. – Vol. 72, No. 5–7. – P. 1049–1063. (DOI: 10.1080/00958972.2019.1580699).

2. Hordiichuk O. R. Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative / O. R. Hordiichuk, **Yu. I. Slyvka**, V. V. Kinzhybalo, E. A. Goreshnik, T. J. Bednarchuk, O. Bednarchuk, J. Jedryka, I. Kityk, M. G. Mys'kiv // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 495. – P. 119012-9.

3. **Slyvka Yu. I.** A novel copper(I) sulfamate π -complex based on the 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1*H*-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies / **Yu. I. Slyvka**, A. A. Fedorchuk, N. T. Pokhodylo, T. Lis, I. V. Kityk, M. G. Mys'kiv // Polyhedron. – 2018. – Vol. 147. – P. 86–93. (DOI: 10.1016/j.poly.2018.03.015).

4. **Slyvka Yu.** Synthesis, structural and NLO properties of the novel copper(I) *p*-toluenesulfonate π -complex with 1-allyloxybenzotriazole / **Yu. Slyvka**, A. A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I. V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv // Chem. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 694. – P. 112–119. (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.01.041).

Офіційні опоненти:

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету Міністерства охорони здоров'я України **Гельмбольдт Володимир Олегович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

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.

Доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України **Лампека Ростислав Дмитрович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. В роботі зовсім не акцентується увага на власне органічних лігандах, які використовуються при синтезі π -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 π -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 C=C-зв'язку в π -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 π -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) в кристалічному стані, окремого обговорення заслуговує, на мою думку поведінка розглядуваних сполук у розчинах. Оскільки вони є переважно діамагнітними, 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 π -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}F -ЯМР спектроскопія (як у розчині, так і в твердому стані) могла б стати підтвердженням задекларованих автором контактів Cu-FSiF₅.
4. Не підлягає сумніву важливість проведення DFT обчислень для оптимізації геометричної структури та встановлення електронних характеристик π -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 π -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: і) $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ (с.96) ii) «спеціальна кювета» (с.98) в ЯМР спектроскопії називається ампулою; iii) в сполуці 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 Ag_2SiF_5 .

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України **Штеменко Олександр Васильович** дав **позитивний відгук із зауваженнями:**

1. 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)»?
2. У літературному огляді відсутні відомості про застосування подібних сполук.
3. 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?

4. Чому не усі дослідженні методом РСА комплекси потрапили у Кембриджську базу структурних даних?
5. У розділах №№ 4,5 (~200 сторінок тексту!) відсутній аналіз особливостей є лише констатація фактів (даних).
6. Який загальний вплив азольних замісників на кількісну характеристику ефективності π -координації алільного фрагменту до центрального атома комплексоутворювача?
7. У розділі «висновки» пункти №№ 3,4 важко назвати висновками, оскільки не міститься пояснень (узагальнень) чому саме так.
8. Важливий з наукової точки зору факт щодо кореляції даних ЯМР та РСА не був відображений у висновках.

На автореферат та дисертацію надійшло 8 відгуків:

1. Відгук за підписом директора Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України ім. В.І. Вернадського, доктора хімічних наук, член-кореспондента НАН України **Пехня Василя Івановича** і доктора хімічних наук, старшого наукового співробітника цього Інституту **Орисик Світлани Іванівни**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) *Метою роботи здобувача є “розробка нового підходу для вирішення важливої наукової проблеми...” В чому суть нового підходу? І які принципи структурної інженерії було застосовано автором в роботі?*

2) *Цікавість викликає спосіб отримання гетерометальних $Cu(I)/Fe(II)$ і $Cu(I)/Zn(II)$ π -координаційних сполук шляхом змінно-струмного електрохімічного синтезу. Однак, з автореферату не зовсім зрозумілим є з якою метою потрібно було отримати такі гетерометальні сполуки і чому для цього було вибрано пари $Cu(I)/Fe(II)$ і $Cu(I)/Zn(II)$? Чи досліджував здобувач фізико-хімічні властивості зазначених гетерометальних сполук?*

3) *Як на думку автора, чи впливає наявність двох алільних фрагментів в лігандах (наприклад в $Triaz7$, $Triaz8$, $Thiaz6$, $Thiaz7$) на кількість сформованих π -координаційних зв'язків в комплексах? Чи було отримано автором комплекси,*

в яких би були задіяні обидва алільні фрагменти в утворенні π -координаційних зв'язків?

4) На стор. 14 автореферату при описі структури комплексу 1 здобувач порівнює довжини координованого C=C-зв'язку з довжиною C=C етилену. На нашу думку, доцільніше було б порівнювати з довжиною C=C некоординованого ліганду.

5) В розділах 3 - 5 опис всіх структур автор проводить в стилі констатації фактів, не пояснюючи, чому так відбувається.

6) Як на думку автора, чим зумовлений хелатний та нехелатний (містковий) тип координації лігандів в комплексах, приведених на стор. 15 автореферату (наприклад в комплексах 3 та 14)? Чи впливає природа аніонів на місткову та хелатну координацію аліл-заміщених триазолів?

7) На стор. 23, 24 автореферату здобувач описує дослідження ефективності зв'язування Cu-(C=C) для низки π -комплексів купруму(I) методом ЯМР ^1H в дейтерованому ацетонітрилі. Чи спостерігав автор можливе витіснення π -координаційних зв'язків в зазначених комплексах молекулами розчинника? З автореферату незрозуміло, чи були проведені такі дослідження для комплексів аргентуму(I). Чи є стійкими π -комплекси аргентуму для таких досліджень?

2. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені В. Стуса, доктора хімічних наук, професора **Розанцева Георгія Михайловича**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) Не пояснюється, що мається на увазі під "безпосередньою взаємодією" і про які "відповідні компоненти" йде мова при синтезі ряду сполук (С. 8).

2) Якщо в координаційне оточення входить одна η^2 -алільна група, то це не координаційне оточення, а псевдокоординаційне оточення. В координаційному оточенні слід враховувати два карбони алільної групи (гантичність).

3) В авторефераті наведено мало значень довжин подвійного зв'язку, тому важко оцінити вклад σ -донування та зворотнього π -донування на

деформацію оточення (С. 23). При дуже великому останньому Δ прямує до нуля і оточення може бути навіть тригонально-біпірамідальним.

3. Відгук за підписом завідувача кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, професора **Сейфулліної Інни Йосипівни** та доктора хімічних наук, професора цієї ж кафедри **Марцинко Олени Едуардівни**.

Відгук позитивний. При читанні автореферату виникли питання:

1) У роботі досліджено 80 π -комплексів купруму(I) та 22 π -комплекси аргентуму(I). Яку різницю у властивостях споріднених сполук Ag^+ та Cu^+ можна очікувати?

2) В п.12 висновків відмічено, що в π -комплексах центральний іон $Ag(I)$ значно частіше координований одночасно двома зв'язками $C=C$, на відміну від $Cu(I)$. Чим це можна пояснити?

4. Відгук за підписом професора кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро), доктора хімічних наук, доцента **Голіченка Олександра Анатолійовича**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) В розділі автореферату, присвяченому актуальності роботи, вказано, що π -координаційні сполуки купруму(I) та аргентуму(I) є «привабливими об'єктами» в тому числі через їх протипухлинну, антибактеріальну та протизапальну активність. Чи проводилось дослідження такої активності для одержаних сполук і чи можна прогнозувати вплив будови на таку дію?

2) Для розуміння сфери можливого практичного застосування бажано було б приводити дані термогравіметричного аналізу одержаних речовин. Чи проводились такі дослідження і чи встановлювався вплив будови на термічну стійкість синтезованих сполук?

3) Автореферат містить деякі невдалі вирази та технічні помилки: «На відміну від купруму(I)» (стор. 1); «УФ-Вид спектроскопія» замість

«електронна абсорбційна спектроскопія» (стор. 3); «спектр УФ-Вид» замість «електронний спектр поглинання» (стор. 28); рисунок 27 розташований раніше посилання на нього у тексті.

5. Відгук за підписом професора кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, доктора хімічних наук, доцента **Кокшарової Тетяни Володимирівни** та доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії, доктора хімічних наук **Хоми Руслана Євгенійовича**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) Синтез комплексів купруму проводять у системах, де метал перебуває в різних ступенях окислення, однак твердження про одновалентний стан комплексоутворювача не ґрунтуються на даних експерименту. Було б доцільним за даними магнетохімічних вимірювань розрахувати g -фактор купруму, що дало б змогу обґрунтовано стверджувати про його ступінь окислення.

2) У авторефераті говориться про те, що для отриманих сполук проводили елементний аналіз на С, Н, N, S, дані про аналіз на метал відсутні, хоча вони могли б бути не менш інформативними.

3) На основі даних про різницю зсувів сигналів протона координованої та некоординованої алільних груп у спектрах ^1H ЯМР автор робить висновок про ефективність зв'язування $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$, але при цьому вплив галогена на сигнал відповідного атома Н ніяк не пояснюється.

6. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», доктора хімічних наук, професора **Барчія Ігоря Євгеновича** і доцента цієї ж кафедри, кандидата хімічних наук **Сабова Мар'яна Юрійовича**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) Із автореферату не зрозуміло, за якими критеріями були відібрані комплекси для дослідження методом КР та УФ-вид спектроскопії, нелінійно-

оптичних властивостей, магнітної сприйнятливості.

2) Здобувачем виконана величезна робота по встановленню структурних особливостей досліджуваних комплексів, виявлено багато типів організації структур. Однак, представлені дані носять в значній мірі описовий, констатуючий характер. Чи проводилася спроба знайти кореляцію між особливостями структурної організації комплексу та природою ліганду?

7. Відгук за підписом завідувача кафедри фізики та хімії горіння Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, доктора хімічних наук, професора **Михалічка Бориса Мироновича**.

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1) Здійснюючи квантово-хімічні обчислення електронної структури π -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів, не зайвим була б побудова енергетичних діаграм молекулярних орбіталей, встановлення зарядів на атомах та дослідження перерозподілу електронної густини в координаційному π -вузлі синтезованих сполук. Не виключно, що такий підхід дав би змогу значно глибше зрозуміти та теоретично обґрунтувати основні принципи кристалічної інженерії π -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів.

8. Відгук за підписом декана хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, заслуженого діяча науки і техніки України, професора, доктора хімічних наук **Астреліна Ігоря Михайловича** та доцента кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології цього ж університету, кандидата хімічних наук **Донцової Тетяни Анатоліївни**.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) В авторефераті не зазначено, як саме проводили квантово-хімічні обчислення (програма, методи тощо) одержаних координаційних сполук.

2) Які основні знання отримано автором в цій дисертаційній роботі для кристалохімії та кристалографії.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Гладишевський Р.Є.**, член-кореспондент НАН України, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Що мені бракує, мені бракує саме ось цього порівняння будови комплексів купруму(I) і аргентуму(I). Якщо би тут можна би було дійсно мати якісь більш загальні паралелі, чи показати відмінності, але я погоджуюся треба мати так само і матеріал експериментальний для такого порівняння.

2. **Павлюк В.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Як побажання, Ви розрахунки DFT виконали, а можна було ще порахувати енергії зв'язків. Ви бачите, у Вас віддаль C=C міняється від 1.34 до 1.38 Å. Ви подивіться як енергія помінялася для тих довжин зв'язків. До речі, це не складно. Так само Вам не обов'язково дуже добрий мати кристал, щоб подивитися деформаційну електронну густину, а можна порахувати часткові заряди, можна порахувати функцію електронної локалізації і оцінити також ці взаємодії, принаймні, підтвердити ті слова, які Ви сказали.

3. **Завалій І.Ю.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

4. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Я хотів би йому побажати, можливо в майбутньому, зосередитись на такій важливій проблемі як взаємозв'язки “синтез-склад-структура і властивості”. Власне це є такий шлях, який фактично обґрунтовує доцільність наших досліджень, тут є і фундаментальна складова і прикладна складова. Можливо тих результатів, які він сьогодні має, ще замало для таких широких ґрунтовних передбачень щодо синтезу, відбору відповідних реагентів, але структурна частина є надзвичайно велика.

Можливо є рація, тепер маючи такий величезний доробок, відсоток у світовому знанні такого класу сполук, свій час, який буде тепер більший,

скерувати також і на підготовку відповідної монографії, ґрунтовної, де би Ви могли висвітлити всі ці закономірності, які Ви побачили, ті наукові дебати, які тривали сьогодні, і зокрема ті зауваження, які висловили шановні опоненти, використати власне в такому ґрунтовному майбутньому дослідженні.

5. **Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

6. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

“За” – 12 членів ради.

“Проти” – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Сливки Юрія Івановича на тему “Структурна хімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Сливки Юрія Івановича присвячена вирішенню важливої наукової проблеми щодо розробки синтетичних підходів, встановлення будови і основних принципів кристалічної інженерії π -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів (триазолів, тетразолів, тіадіазолів, оксадіазолів), а також дослідження нелінійно-оптичних властивостей π -координаційних сполук купруму(I) на предмет генерації другої та третьої оптичних гармонік, необхідних при розробці сучасних лазерних матеріалів і потенційних матеріалів медичного спрямування. Розробка методик

синтезу, встановлення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу і дослідження властивостей нових π -координаційних сполук Cu(I) та Ag(I) на основі алілазолів складають значну частину роботи. Важлива частина дослідження присвячена встановленню основних принципів організації координаційних фрагментів (та вузлів), а також оцінці ефективності взаємодії $Me-(C=C)$, виходячи із результатів рентгеноструктурного аналізу та із залученням спектральних методів дослідження і квантово-хімічних обчислень. Виявлені закономірності та взаємозв'язки є значним внеском для неорганічної хімії і матеріалознавства.

Дисертаційна робота Сливки Ю.І. виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках держбюджетних НДР: “Сtereохімія 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).

Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу, а також безпосередньою взаємодією компонентів, шляхом розробки методик синтезу, уперше отримано у вигляді якісних монокристалів та досліджено будову 107 нових координаційних сполук, з яких 102 – π -комплекси купруму(I) та

аргентуму(I) на основі 31 алільного похідного азолів: 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу. До загальної кількості досліджених координаційних сполук входять: 80 π -комплексів купруму(I), 22 π -комплекси аргентуму(I), по одному σ -комплексу купрум(I) роданіду, купрум(I) броміду, аргентум(I) пентафлюоросилікату та купрум(II) хлориду, а також купрохлоридний комплекс із неалільованим 2-аміно-5-етил-1,3,4-тіадіазолом. Запропоновані в роботі нові підходи до синтезу π -комплексів дали змогу автору одержати та дослідити перші олефінові π -комплекси таких солей, як: $\text{Cu}(\text{HSO}_4)$, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$, $\text{Cu}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$, $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{COO})$, $\text{Cu}(\text{SCN})$ та AgSiF_5 .

Для всіх 107 одержаних координаційних сполук та 6 синтезованих органічних лігандів проведено рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу. Окрім цього, будову значної частини сполук у кристалічному стані було також досліджено за допомогою спектроскопії ІЧ та КР. Проведено кристалохімічний аналіз одержаних сполук. Всебічно проаналізовано аспекти кристалічної інженерії π -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів, виявлено основні способи побудови координаційних вузлів для зазначеного класу сполук.

Дані рентгеноструктурних досліджень більшості π -координаційних сполук (57) поповнили Кембриджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Використовуючи спектроскопію ^1H ЯМР, уперше для π -комплексів купруму(I) з алільними похідними органічних сполук оцінено ефективність взаємодії $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ у розчині.

Для π -комплексів Cu(I) з алільними похідними азолів проведені квантово-хімічні розрахунки (DFT) щодо оптимізації фрагментів сполук і розрахунку теоретичних спектрів КР (з метою інтерпретації експериментальних результатів) та теоретичних електронних спектрів поглинання, проведено аналіз електронної будови, а також здійснені розрахунки дипольного моменту і гіперполяризованості першого порядку (для SHG) і гіперполяризованості другого порядку (для THG).

Проведені дослідження нелінійно-оптичних властивостей кристалів π -

комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів показали високу ефективність генерації другої (SHG) та третьої (THG) оптичних гармонік. Проведені також магнетохімічні дослідження для деяких сполук.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Отримані в роботі результати характеризуються доброю відтворюваністю і є взаємодоповнюючими. Експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержаний із використанням сучасного обладнання і широко апробованих фізико-хімічних методів дослідження. Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні обладнання та різноманітних взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів: рентгеноструктурний аналізи методом монокристалу, рентгенофазовий аналіз (дифрактометри Oxford Diffraction Xcalibur (детектор Atlas CCD), Agilent Xcalibur (детектор Onyx CCD), Agilent Xcalibur (детектор Ruby CCD), Rigaku AFC7 (детектор Mercury CCD), Agilent Gemini A (детектор Atlas CCD), CAD-4; Kuma KM-4-CCD, STOE STADI P), рентгенівська спектроскопія (VEGA TS-5130MM), ЯМР-спектроскопія (спектрометри BrukerAvance (500 MHz) та Varian Mercury (400 MHz), ІЧ-спектроскопія (спектрометри BrukerIFS-88 та FT-IR Spectrum BX-II (Perkin Elmer)), спектроскопія комбінаційного розсіювання (спектрометр Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR), спектрофотометрія (спектрофотометр UV-VIS Spekol 2000 (Analytik Jena)).

Обробку даних експерименту проведено за допомогою сучасних комп'ютерних програм, які забезпечують достовірність і надійність. Значна кількість отриманих результатів доповнена чи підтверджена з використанням різних методів. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів, вони відповідають сучасним теоретичним концепціям в галузі неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства.

Результати роботи відображені у 32 статтях у наукових фахових виданнях (з них 23 статті у виданнях, які включені до міжнародних науково-метричних баз даних Web of Science та Scopus), 33 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 2 патентах України на корисну модель.

За результатами перевірки програмою UNICHECK фірми ТОВ “Антиплагіат” на наявність запозичень, використання ідей, наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:

Результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію олефінових комплексів купруму(I) та аргентуму(I). Одержані результати містять знання про умови синтезу, особливості кристалічної інженерії та функціональні властивості π -комплексів купруму(I) і аргентуму(I) на основі алільних похідних азолів. Одержана інформація може бути використана для дизайну та цілеспрямованого отримання нових олефінових π -комплексів перехідних металів, зокрема різноманітних гетерометальних і гетеровалентних сполук, з цінними властивостями. Дані рентгеноструктурних досліджень більшості π -координаційних сполук (57) поповнили Кембриджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Результати віднесення смуг (проведеного із залученням розрахунків DFT) в спектрах комбінаційного розсіювання досліджених в роботі π -комплексів є цінними для ідентифікації нових координаційних сполук купруму на основі похідних азолів чи подібних сполук. Одержані результати з дослідження нелінійно-оптичних властивостей π -комплексів купруму(I) можуть стати визначальними при розробці сучасних лазерних матеріалів та матеріалів медичного спрямування.

Результати дослідження використані при розробці лекційних курсів та практичних робіт для студентів хімічних спеціальностей, а також при підготовці навчальних посібників і довідникових матеріалів.

Дисертаційна робота Сливки Юрія Івановича на тему “**Структурна хімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів**” є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв’язують важливу наукову проблему щодо розробки синтетичних підходів,

встановлення будови і основних принципів кристалічної інженерії π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів (триазолів, тетразолів, тіадіазолів, оксадіазолів), проведення квантово-хімічних обчислень, дослідження спектральних та нелінійно-оптичних властивостей зазначених π -координаційних сполук, що має істотне значення для сучасної неорганічної хімії, особливо в аспекті взаємозв'язку структура-властивості. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів, глибиною їхнього аналізу, достовірністю висновків, а також практичною цінністю робота відповідає вимогам п. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020 року, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор **Сливка Юрій Іванович**, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні,

голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

д.х.н., професор

Каличак Я. М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

д.х.н., професор

Яремко З. М.

М.П. «_____» _____ 2020 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доцент

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня доктора хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «__» _____ 20__ року.

Видано диплом _____

(серія, номер)

Начальник відділу _____

(прізвище, ініціали)