

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Хитрича Миколи Володимировича** «Синтез, будова та властивості координаційних сполук кобальту (II, III) з похідними дитіокарбамової кислоти», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Координаційні сполуки кобальту з похідними дитіокарбамової кислоти вивчаються протягом тривалого часу у зв'язку з наявністю у них комплексу корисних властивостей, які дозволяють використовувати їх у різних галузях науки і техніки. У той же час багато питань, пов'язаних із спрямованим синтезом та стабілізацією кобальту певної ступені окиснення у комплексних сполуках з даним класом лігандів, їх відношення до окиснювачів, можливість утворення поліядерних та різнолігандних форм, не до кінця з'ясовані і носять епізодичний характер.

Представлена до захисту дисертаційна робота Хитрича М.В. присвячена встановленню загальних принципів та закономірностей перетворень у системі Co (II, III) – дитіокарбамати натрію (тіурамдисульфід), та визначенню функціональних властивостей утворених сполук. Враховуючи властивість кобальту легко змінювати ступінь окиснення в координаційних сполуках та здатність похідних дитіокарбамової кислоти стабілізувати певні ступені окиснення центральних атомів, постановку такого дослідження можна вважати актуальною.

Робота викладена на 217 сторінках машинописного тексту і складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури та додатка. У огляді літератури розглянуті та систематизовані способи синтезу різноманітних дитіокарбаматів кобальту, охарактеризовані найбільш поширені фізико-хімічні методи їх дослідження. Відмічено, що у зв'язку з відсутністю рентгеноструктурних досліджень, будова відповідних комплексів Co (II) є дискусійною, практично відсутні дані про взаємодію дитіокарбаматів Co (III) з галогенами, мало інформації по суті перетворень між солями Co (II) та тіурамдисульфідами. Представлений огляд є кваліфікованим введенням у проблему та служить добрим орієнтиром в обширному потоці інформації, присвяченій координаційним сполукам кобальту з похідними дитіокарбамової кислоти. На жаль, в окремих місцях тексту присутня надмірна деталізація. Наприклад, є уривчасті згадки про фотохімічні властивості дитіокарбаматів кобальту, отримання оптично активних сполук та деяких циклопентадієнільних похідних, що не має прямого відношення до суті дисертації.

У розділі 2 наведено методики синтезу координаційних сполук, їх аналізу та фізико-хімічного дослідження. Дисертант використовує комплекс сучасних методів: різні види спектроскопії, магнето-, термохімічні вимірювання, рентгеноструктурний аналіз, кінетичні дослідження. Перераховані методи не дублюють один одного, а вдало доповнюють. Автор



вільно володіє нюансами експериментальної техніки, добре орієнтується у питаннях інтерпретації отриманих даних. Тим не менше, необхідно зазначити, що у цьому розділі занадто докладно описані умови реєстрації EXAFS спектрів, випробування гумових сумішей та визначення біологічної активності. Оскільки автор не приймав безпосередньої участі у цих експериментах, то немає потреби наводити такі деталі у кваліфікаційній роботі.

Розділ 3 можна назвати ключовим у представленій дисертації. Встановлено, що основним фактором, який впливає на ступінь окиснення кобальту в його дитіокарбаматах, є природа розчинника. Показано, що у водному середовищі стабілізується стан  $\text{Co (II)}$ , а із органічних розчинників виділяють дитіокарбамати кобальту ( $\text{III}$ ). Розроблена низка методик, що дозволяє отримувати координаційні сполуки кобальту як при безпосередній взаємодії солі металу з лігандами, так і методом «виникаючих реагентів» з використанням сірко-вуглецю та відповідного аміну. Несподіваною та цікавою виявилася властивість самоокиснення  $\text{Co (II)} - \text{Co (III)}$  при розчиненні дитіокарбамінатів  $\text{Co (II)}$  у органічних розчинниках. Встановлені факти не є самоочевидними і свого часу могли би бути предметом заявки на винахід.

У процесі ідентифікації отриманих сполук авторіві прийшлося наштотхнутися на певні труднощі, оскільки ІЧ, електронні та масс-спектри дитіокарбаматів  $\text{Co (II)}$  та  $\text{Co (III)}$  виявилися вельми схожими. Для отримання додаткової інформації були залучені дані рентгеновських спектрів поглинання та результати EXAFS-спектроскопії. За допомогою таких сучасних методів дослідження вдалося встановити кількісні характеристики атомного оточення дитіокарбамінатів кобальту ( $\text{II}$ ).

До безперечної наукової новизни слід віднести результати по вивченню взаємодії дитіокарбаматів  $\text{Co (III)}$  з галогенами. Показано, що у присутності  $\text{I}_2$  ця взаємодія має принципово інший характер, ніж у випадку  $\text{Cl}_2$  або  $\text{Br}_2$ . Якщо у першому випадку утворюються молекулярні комплекси з  $\text{I}_2$ , то у присутності інших галогенів відбувається окисно-відновна реакція. Молекулярна природа комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу, а за допомогою електронної спектроскопії показано, що при його утворенні у розчині існує складна рівновага між компонентами, що входять до його складу. На відміну від йоду, при взаємодії дитіокарбаматів кобальту ( $\text{III}$ ) з хлором або бромом утворюється іонний асоціат, що містить комплексний аніон  $\text{Co (II)}$  та нову форму окисненого ліганду у вигляді дво-зарядного катіону. Як самі перетворення, так і будова отриманих сполук є досить незвичайними, тому дисертант приділяє багато уваги аналізу та інтерпретації отриманих експериментальних даних. Для з'ясування будови органічного катіону проведено порівняльний аналіз ІЧ- та рентгеноелектронних спектрів і зроблено висновок, що взаємодія між дитіокарбаматами  $\text{Co (III)}$  та хлором або бромом проходить через проміжну стадію



утворення тіурамдисульфідів. Встановлення цього факту привело дисертанта до логічного висновку з'ясувати перебіг реакцій між солями кобальту (II) та тіурамдисульфідами. Було встановлено, що ця взаємодія є окисно-відновним процесом, а його характер і глибина визначається природою аніону, що входить до складу солі.

Оцінюючи в цілому зміст цього розділу, можна відмітити, що він не містить випадкових або зайвих експериментів. Матеріал добре систематизований та структурований. Послідовність викладення логічно обґрунтована та виправдана. Всі складні перетворення ілюструються зрозумілими та наглядними схемами реакцій. Застосування комплексу фізико-хімічних методів, грамотне співставлення результатів дозволяє зробити висновок про достатню відтворюваність і достовірність отриманих автором експериментальних даних, а наукові узагальнення на їх основі визнати обґрунтованими.

Приємно відмітити, що поряд з високоякісним науковим матеріалом, наведеним у попередньому розділі, в роботі значна увага приділяється вивченню функціональних властивостей та можливості практичного використання отриманих комплексів. Дисертантом досліджувався каталітичний вплив дитіокарбаматів кобальту (III) на розпад ряду ініціаторів в умовах радикальної полімеризації стиролу. Обґрунтованість використання саме таких координаційних сполук зумовлена їх високою розчинністю у мономері. За допомогою тонких та трудомістких кінетичних вимірювань було показано, що координаційна сполука спричиняє як інгібуючий, так і активуючий вплив на розклад трет-бутилпербензоату, що дозволяє на початкових стадіях полімеризації проводити процес у контрольованих кінетичному та температурному режимах. Результати цих досліджень приводять автора до висновку, що ініціатори на основі дитіокарбаматів кобальту (III) можуть бути рекомендовані для прискорення полімеризації стиролу при помірних температурах.

Враховуючи широке використання сполук сірки у процесі вулканізації каучуків, логічно було провести відповідні випробовування з участю синтезованих дитіокарбаматів кобальту. Автором запропоновано ряд рецептур, що дозволяють проводити вулканізацію з високою швидкістю і ступенем зшивання каучуку при збереженні стійкості до передчасної вулканізації та отримувати гуми з поліпшеним комплексом фізико-хімічних властивостей.

Викладені в дисертаційній роботі результати переконливо свідчать про перспективність практичного використання координаційних сполук кобальту з похідними дитіокарбамової кислоти саме в галузі технічної хімії. Що стосується дослідження отриманих комплексів як можливих модифікаторів каталітичних властивостей ферментів гідролітичної дії та інгібіторів росту бактерій, то його важко розглядати як нагальну необхідність. Мотивація проведення таких дослідів є не зовсім зрозумілою, враховуючи специфічні органолептичні властивості сірковмісних сполук, а також проблему наступного очищення ферментів від



слідів кобальту.

По роботі можна зробити наступні зауваження.

1. В меті і задачах дослідження декларується про вивчення взаємодії солей кобальту (II) з дитіокарбаматами лужних металів, а насправді мова іде тільки про дитіокарбамат натрію.

2. Не зовсім зрозуміло, від чого висушують за допомогою  $\text{CaCl}_2$  комплекс, що отримують при розчиненні безводної сполуки у органічному розчиннику (методика 2.8)?

3. На с. 81 наведено ланцюг перетворень при термічному розкладі дитіокарбаматів кобальту. Власне до властивостей комплексу відноситься тільки перша стадія. Решта перетворень – це властивість  $\text{CoS}$ .

4. В деяких рецептурах гумових сумішей вміст комплексу досягає 2 мас. %. Для отримання 1 т гуми це складає  $\sim 20$  кг координаційної сполуки. Чи це не занадто дорого?

5. Структури на с. 14, 21, 24 помилково названі цвіттер-іонною формою. Насправді це двозарядна амонійна сіль. Крім того, на с. 32 атоми водню вторинних аміногруп помилково названі протонами.

6. Такі назви фрагментів структур, як пентаметилен або оксидиетилен, відповідають стану речей, але їх скорочення у вигляді  $\text{Pip}$  та  $\text{Morph}$  є невдалими. В органічній хімії такими скороченнями традиційно позначають піперидин та морфолін.

7. Неодноразово згадуваний у тексті Excel не є програмою. Це програмна оболонка (програмне забезпечення).

8. По тексту рідко, але зустрічаються описки та опечатки:

- Для умовних позначень, наведених у переліку скорочень, немає необхідності приводити їх у тексті в дужках при першому згадуванні;
- Координатні осі на рис. 3.20 та 3.21 позначені латиницею;
- На с. 25 формула  $\text{RR'Dtc}$  зображена з «мінусом», що, очевидно, має вказувати на аніон. Згідно переліку скорочень, дитіокарбамова кислота наведена саме у вигляді аніону.

Наведені зауваження не принципові та не знижують загального позитивного враження від дисертації, яка виконана на високому професійному рівні та представляє собою завершену кваліфікаційну роботу. Автореферат дисертації та опубліковані наукові роботи повністю відображають її зміст. Складні питання викладені зрозумілою та доступною мовою. У цьому безсумнівно позначається великий викладацький досвід дисертанта.

За своєю актуальністю, новизною, практичною цінністю, достовірністю експериментальних даних та обґрунтованістю висновків дисертаційна робота Хитрича Миколи Володимировича «Синтез, будова та властивості координаційних сполук кобальту (II, III) з



похідними дитіокарбамової кислоти» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України “Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” від 24.07.2013, № 567 до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,  
старший науковий співробітник  
Фізико-хімічного інституту  
ім. О.В.Богатського НАН України,  
кандидат хімічних наук

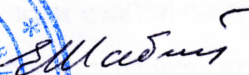


І.І.Желтвай

21 вересня 2015 р.

підпис І.І.Желтвая засвідчую

Вчений секретар ФХІ НАН України, канд. хім. наук



С.В.Шабанов