

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Мандзій Тараса Васильовича «Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідразидами арилкарбонових кислот», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Відкриті Курціусом у 1890 р. гідразиди карбонових кислот виявилися добрими комплексоутворювачами для цілого ряду іонів металів. Їх координаційні сполуки інтенсивно вивчалися протягом останніх десятиліть і показали себе корисними для використання у різних областях науки і техніки. З хімічної точки зору гідразиди карбонових кислот утворюють два типи комплексів: нейтральні хелати – у яких ліганд депротонований, та молекулярні аддукти, до складу яких, поряд з нейтральними лігандами, входять аніони відповідної солі металу, взятої для синтезу. Як правило, у випадку неорганічних аніонів вони розташовуються у зовнішній координаційній сфері комплексу.

Дисертаційна робота Мандзій Тараса Васильовича «Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідразидами арилкарбонових кислот», присвячена вивченню молекулярних аддуктів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} з деякими арилгідразидами, а в якості противоіонів виступають залишки карбонових кислот. По суті, об'єктом вивчення є новий клас координаційних сполук, у яких різнолігандне оточення іону металу створюється карбоновими кислотами та їх гідразидами. Враховуючи можливість реалізації процесу конкуренції між лігандами за місце у внутрішній координаційній сфері та неочікувані результати щодо будови і властивостей утворюваних комплексів, постановку такого дослідження можна вважати актуальною та корисною, як з теоретичної, так і практичної точок зору.

У якості нейтральних лігандів дисертантом використані гідразиди бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот. Як аніони були досліджені три групи карбоксилатів: потенційно монодентатні (валерати, бензоати), потенційно бідентатні (малонати, фталати) та похідні гідроксибензойної кислоти (саліцила-

ти, сульфосаліцилати). Такий вибір речовин для формування різнолігандного оточення Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} можна вважати оптимальним з точки зору з'ясування основних принципів взаємодії гідразидних та карбоксилатних фрагментів при утворенні координаційних сполук.

Експериментальні дані та обговорення результатів викладені у окремих розділах дисертації відповідно до типу використаних аніонів. Застосовувалися традиційні для координаційної хімії методи дослідження: елементний аналіз, ІЧ спектроскопія, термографія, спектроскопія дифузного відбиття, у окремих випадках люмінесценція, спектроскопія ЕПР та магнетохімічні дослідження. Вражає велика кількість рентгеноструктурних даних, якими охарактеризовані основні типи отриманих сполук. Без сумніву це може свідчити про достовірність отриманих результатів, а також про високу експериментальну майстерність пошукувача. Було б вельми корисним, якби у дисертації автор описав умови та техніку вирощування монокристалів. Це важливо і тому, що маніпуляції по підбору розчинників для кристалізації можуть приводити до зміни системи рівноваг, що у випадку лабільних комплексів підвищує вірогідність переходів окремих лігандів із внутрішньої координаційної сфери у зовнішню, і навпаки. Виходячи з цього, дані ІЧ спектроскопії та термограм коректніше наводити теж для монокристалів, а не для порошків, що випадають безпосередньо при синтезі. Проте, приведені у роботі результати фізико-хімічних досліджень добре узгоджуються з кристалохімічними параметрами визначених структур. Судячи по їх різноманіттю, навіть в рамках однотипних комплексів, на даному етапі знань мабуть ще важко сформулювати якусь методологію, на основі якої можна було б спрогнозувати утворення тієї чи іншої структури. Можна сподіватись, що отриманий автором великий масив рентгеноструктурних даних у подальшому може стати основою для встановлення кореляцій властивості – структура для даного класу координаційних сполук. Серед найбільш значущих та цікавих результатів, отриманих дисертантом, можна відмітити наступне. Виявлено, що природа арилгідразидного фрагменту впливає на співвідношення компонентів метал-ліганд і меншою мірою залежить від при-

роди аніона карбонової кислоти. На відміну від неорганічних аніонів, які практично завжди розташовуються у зовнішній координаційній сфері комплексу, карбоксилатні ліганди можуть безпосередньо зв'язуватися з іоном металу, доповнюючи його координаційне оточення, створене донорними атомами арилгідразиду. Показано, що процес переходу карбоксилат-аніону із зовнішньої координаційної сфери у внутрішню можна контролювати, змінюючи основність відповідного гідразиду. Виявлена важлива роль водневих зв'язків як у вихідних гідразидах, так і при формуванні комплексів, та їх конкуруюча взаємодія з лігандним оточенням іону металу.

Дещо несподіваним виявився той факт, що арилгідразида міді (II) не утворюють комплексів з карбоновими кислотами аліфатичного ряду, у той час як з деякими арилкарбоксилатами відповідні сполуки були виділені. Не маючи рентгеноструктурних даних саме по цим системам, автор застосовує альтернативні методи (спектроскопію ЕПР та магнетохімічні вимірювання) для доказу двохвалентного стану міді у цих комплексах. Прослідкована здатність бензоатів до входження у внутрішню координаційну сферу комплексу в залежності від електронодонорних властивостей замісника у гідразидному фрагменті та від природи металу. Встановлені та описані у дисертації факти та кореляції доповнюють та розширюють наші уявлення про комплексоутворюючі властивості гідразидів карбонових кислот і можуть стати основою для розробки методів спрямованого синтезу різнолігандних карбоксилат-гідразидних сполук заданої структури.

Не можна не відзначити прагнення дисертанта знайти практичне застосування синтезованим сполукам. Вдалося виявити досить яскраву молекулярну флуоресценцію цинкових комплексів, до складу яких входять саліцилат або сульфосаліцилат аніони. Показано, що у отриманих комплексних сполуках саме вони є джерелом світіння, інтенсивність якого у порівнянні із саліцилатом натрію зменшується, а потім падає при переході від Zn^{2+} до Co^{2+} та Ni^{2+} . Ці результати підтверджують відомий факт, що іони 3d-металів ефективно поглинають енергію збудження органічних молекул, що приводить до гасіння випроміню-

вальних процесів. Отримані дані можуть представити деякий теоретичний інтерес для розширення наших уявлень у сфері молекулярної флуоресценції, але говорити про якісь перспективи її практичного застосування поки що зарано.

Більш перспективними з практичної точки зору обіцяють бути дані про мікробіологічну активність різнолігандних карбоксилат-гідразидів кобальту та нікелю. Деякі із отриманих сполук проявляють яскраво виражену антимікробну та фунгіцидну активність. Цікавим видається тест по вивченню впливу координаційних сполук на стійкість біоплівки, які створюють певні труднощі у лікуванні інфекційних захворювань. Проведені автором мікробіологічні дослідження свідчать про доцільність поглибленого вивчення біохімічних властивостей отриманих координаційних сполук. Але це вже мабуть справа мікробіологів, що виходить за рамки даної дисертації.

По роботі можна зробити наступні зауваження:

1. У «Огляді літератури» достатньо було обмежитись обговоренням комплексів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} , не поширюючи його на Hg^{2+} , VO^{2+} , Ru^{2+} та інші метали.

2. У заголовках до таблиць ІЧ спектрів фігурують назви лігандів та вихідних карбоксилатів, дані про яких у самих таблицях не наведені (с. 85, 107, 109, 119, 128, 139).

3. Оскільки спектри дифузного відбиття отримані для видимої частини спектру, то шкалу абсцис краще давати не у частотах, а у довжинах хвиль.

4. Спектри флуоресценції, наведені на рис.5.8 дисертації та рис.12 автореферату, не інформативні, оскільки висоти смуг світіння комплексів Zn, Co, Ni (криві а, в, д) візуально однакові.

5. У таблиці 4.2.3 під номером (31) наведено комплекс Ni, а на с. 100 під цим же номером зображена структурна формула комплексу Co. Це саме стосується комплексу під номером (31).

6. Зустрічаються неправильні написання українською мовою деяких хімічних термінів, зокрема ізонікотин (с. 93, 94), семікарбазид (с. 97). Комплексні

сполуки не добувають, а отримують, або синтезують (с. 48, 59, 61, 66, 70, 91, 123, 127, 136).

7. Досить важко орієнтуватись у діаграмах мікробіологічної активності. Нумерацію комплексів доцільно було б винести на діаграми.

8. Не зовсім зрозуміло, що мається на увазі про «ковалентний зв'язок неподіленої електронної пари» (с. 114) ?

9. Структури, наведені на рис. 5,4; 5,5 дисертації (рис. 7; 8 автореферату) малоінформативні.

Перераховані зауваження стосуються оформлення роботи. Вони 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.

За своєю актуальністю, новизною, практичною цінністю, достовірністю експериментальних даних та обґрунтованістю висновків дисертаційна робота Мандзій Т.В. «Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідроксидами арилкарбонових кислот» відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, 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

19 вересня 2019 р.

Підпис І.І.Желтвая засвідчую
Вчений секретар ФХІ НАН України,
канд. хім. наук



Є.В.Шабанов