

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ОРИСИК Світлани Іванівни: «Координаційна хімія ряду 3d, 4d – металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідрازیдами, імінами та карботіоамідами», представленої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

### **1. Актуальність теми дисертації.**

Цілеспрямований синтез сполук перехідних металів та полідентантних лігандів є актуальною проблемою неорганічної хімії, направленої на отримання сучасних матеріалів і біологічно активних речовин. Автор поставила собі за мету дослідити реакції комплексоутворення d-металів з полі функціональними гідрازیдами, імінами та карботіоамідами і прослідкувати за умовами само збірки метало комплексів з послідуочим вивченням їх будови, властивостей та сфер застосування. Це, безумовно, є актуальною задачею, як з теоретичної так і з практичної точки зору. Поставивши собі за мету дослідити особливості регіо- і стереоселективного синтезу цілої множини поліядерних координатійних сполук d-металів з O,N,S – вмісними похідними гідразидів, імінів і карботіоамідів, автор однозначно, правильно і переконливо намагалася цілеспрямованими діями зробити якомога вагомий внесок у розв'язання питань керованого синтезу сполук заданої будови і властивостей на фоні змінної координації лігандів і їх ролі в самозбірці цілого ряду металокомплексів.

### **2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційну роботу виконано у відділі «хімії комплексних сполук» Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «атомно-молекулярний дизайн, дослідження нових координаційних сполук, платинових та 3d-металів з O,N,S – вмісними полідентатними лігандами»: №№ держ.реєстрації: 0106U000507 (2006-2010 pp.); 0110U004514 (2011-2015pp.); 0112U002295 (2012-2015pp.); 0115U001422 (2015-2019pp.), та цілого ряду галузевих програм і проектів НАН



України, Російського фонду фундаментальних досліджень 0107U008500 (2007-2009pp.), 0110U003783 (2010-2012pp.), 011U003782 (2010-2014pp.).

### **3. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій**

Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації є обґрунтованими, виваженими і накреслюють подальший розвиток досліджень в області синтезу координаційних сполук і функціональних матеріалів на їх основі. Достовірність отриманих результатів полягає у комплексному підході до вирішення поставленої наукової проблеми, починаючи від ідеї постановки наукового дослідження до встановлення умов утворення, молекулярної будови координаційних сполук, особливостей координації і таутомерії лігандів, електронного впливу заміників в молекулах лігандів на стійкість КС, протипухлинної активності комплексів Pd(II), Cu(II) з заміщеними амінами, екстракційно-фотометричного визначення та наступного розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з модельних розчинів їх сполук.

В роботі використано елементний (C, H, N, S, Cl) аналіз для встановлення хімічного складу синтезованих сполук, ЕСП,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  ЯМР та двовимірний ЯМР для встановлення будови сполук у розчинах ІЧ, РСФ, РСА для встановлення будови твердофазних зразків, диференціально-термічний аналіз (ДТА) для дослідження термолізу комплексів, MALDI-TOF мас-спектрометрія для встановлення молекулярного іона деяких комплексів, спектрофотометрія для визначення складу та констант нестійкості комплексів. Перелічений комплекс сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження підтверджує достовірність отриманих результатів, їх наукову новизну і практичну значимість.

### **4. Структура та зміст дисертації**

Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновку та списку літературних джерел (569 найменувань) та трьох додатків. Об'єм основної частини, яка містить 116 рисунків, 59 таблиць та 27 схем, становить 338 сторінок.



У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано тему та завдання дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

У першому розділі всебічно проаналізовано літературні данні стану та перспектив розвитку координаційної хімії платинових та біометалів. Розглянуто будову координаційних сполук, області їх застосування та подальше розширення напрямків досліджень як у плані використання їх у медицині, так і в якості аналітичних реагентів для фотометричного визначення платинових металів.

У другому розділі наведено інформацію про методи синтезу, елементного аналізу координаційних сполук, фізико-хімічні методи їх дослідження, спектральні характеристики. Коротко і ґрунтовно описано постановку експериментальної частини, окремих її прийомів і деталей. Приведено розроблені методики розділення платинових металів.

Третій розділ присвячено дослідженню реакцій комплексоутворення Ru(III) з Rh(III) із заміщеними гідразидами  $H_2L - H_2L^{12}$ . Вирішено питання синтезу КС катіонного, аніонного та молекулярного типів з різними способами координації та за різних умов синтезу (зміна рН розчинів). Досліджувані гідразиди розташовано в ряд по впливу замісників на стійкість комплексів:  $R = HCH_3^- \rightarrow C_6H_5CH_2^- > H > C_6H_5^- > \mu CH_3O^- > C_5H_4N^- > nBrC_6H_4^- > nClC_6H_4^- > NO_2C_6H_4^-$ , з якого видно, що найстійкішими є комплекси з гідразидом  $H_2L^9$ .

Методом (РФС) встановлено, що значення енергії зв'язку Ru  $3d_{5/2}$  та Rh  $3d_{5/2}$  в досліджуваних комплексах коливаються в межах 281,3 – 282,2 / 310,5 – 311,9 еВ, що обумовлено зміною природи та способу координації ліганду.

Для розробки екстракційно-фотометричного методу аналізу визначення ПМ використано добре розчинні гідразиди  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ ,  $H_2L^9$  та  $H_2L^{10}$ , що утворюють забарвлені комплекси Ru(III) та Rh(III), які дають можливість прямого визначення металів при сумісній їх присутності та наявності ряду супутніх елементів. Серед екстрагентів найбільш ефективними виявилися ароматичні вуглеводні та суміш  $CHCl_3 + CCl_4 = 1:1,5$ . Екстракційна здатність їх



зменшується в ряду  $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$  (1:1,5) = толукол > бензол > оп-ксилол > етиленбензол > ізоамілацетат.

**В четвертому розділі** досліджено вплив РН та ізомерії ряду функціонально заміщених імінів на спосіб їх координації в комплексах ряду d-металів. Двоїста кислотно-основна природа амінотіазольного фрагменту з Z і E положеннями його до гідроксиімінноацететної групи в молекулах відповідних кислот зумовлює їх взаємодію з іонами d-металів з утворенням комплексів з різнотипною будовою та властивостями. При співвідношенні M : L – 1 : 1 в хлороводневому розчині виділено комплекси Pd(II) та Cu(II) з плоскоквдратним вузлом (Pd/Cu)Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, сформованим N,N-бідентатно координованою молекулою Z-ізомеру і аніонами хлору. З іншого боку, на основі E-H<sub>2</sub>L<sup>16</sup> автору вдалося виділити за участю Ru(III), Rh(III), Pd(II), Cu(II) у твердому стані координаційні сполуки з октаедричною будовою координаційної сфери та плоскоквдратною формою координаційного поліедра і аналогічною координацією ліганду.

З допомогою спектральних методів аналізу ІЧ, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ЕСП, РФС автором з великою достовірністю встановлено спосіб координації відповідних лігандів.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню будови та спектральних характеристик ряду координаційних сполук d-металів з модифікованими карботіоамідами HL<sup>17</sup> – HL<sup>23</sup>, встановлено вплив дентатності, таутомерних форм лігандів, природи металу та умов синтезу на стереобудову різнотипних комплексів, а також особливості координації та внутрішньолігандне перегрупування H<sub>2</sub>L<sup>23</sup> під час синтезу КС.

Автором встановлено, що, незважаючи на наявність в молекулі HL<sup>17</sup> п'яти донорних центрів, стеричне розташування їх зумовлює лише бідентатну координацію його до іонів Rh(III) та Pd(II) з утворенням комплексів з псевдооктаедричною та плоскоквдратною формами. Стабільність тіонної форми HL<sup>17</sup> сприяє отриманню КС прогнозованої будови переважно катіонного типу. На ряді лігандів HL<sup>17-23</sup> встановлено вплив дентатності і умов синтезу на



спосіб координації лігандів. Координаційні сполуки з N,S –хелатною координацією карботіамідів мають різну стереобудову в залежності від таутомерних форм карбаміду. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, а тіольна – *цис*- положенню. Встановлено, що поліморфні модифікації мають різну розчинність у воді, що важливо для практичного їх застосування.

Встановлено, що з імінами та карботіоамінами Pd<sup>2+</sup> (4d<sup>8</sup>) незалежно від таутомерії чи дентатності лігандів утворює координаційні поліедри плоскочватратної будови, що обумовлено високим значенням енергії розщеплення кристалічним полем.

Рівноваги утворення Ru/Rh/Pd КС досягаються при різній тривалості нагрівання систем, що використано для розробки методик екстракційно-фотометричного визначення та поетапного розділення цих металів у модельних розчинах їх хлоридів. При цьому досить широкий інтервал рН їх утворення, хороша чутливість та широкий діапазон лінійності градуувального графіка для карбаміда H<sub>2</sub>L<sup>23</sup> роблять його універсальним аналітичним реагентом для визначення та вилучення рутенію, родію та паладію.

Обравши орієнтир на особливості регіо- і стереоселективного синтезу цілої множини поліядерних координаційних сполук d-металів з O, N, S- вмісними похідними гідразидів, імінів та карботіоамідів, автор однозначно вірно і переконливо цілеспрямованими діями внесла вагомий внесок у розв'язання проблеми керованого синтезу сполук заданої будови і властивостей на фоні змінної координації лігандів та їх ролі в самозбірці цілого ряду металокомплексів.

Це, безумовно, є актуальним завданням новітньої координаційної хімії, що направлене на розширення сфер пошуку та синтезу речовин, здатних вирішувати цілий ряд практичних завдань сучасної хімії.

**До дисертаційної роботи слід зробити наступні зауваження.**

1. Висновок, що срібло не відносять до життєво необхідних елементів, потребує пояснення. По-перше, не срібло – елемент, а срібло як



складова частина певної матерії. По-друге, хімія біометалів не завжди правильно визначала своє відношення до цього металу та його похідних.

2. Як Ви оцінюєте власний внесок у вирішення наступної проблеми, яку Ви сформулювали у літературному огляді - виявлення кореляції між структурою ліганду та координаційного вузла є необхідним для побудови біоміметричних моделей природних металоензимів та бістабільних матеріалів?
3. Навіщо було так глибоко досліджувати деструкцію комплексів при їх термолізі аж до залишку оксидів металу?
4. Виходячи зі стратегії та завдань дослідження навіщо було вивчати координацію трифенілфосфіну до Pd(II)?
5. Чи проводився Вами аналіз форм і способів протидії центру пухлиноутворення при дії та присутності цисплатину, циспаладину та інших КС аналогічної дії?
6. В роботі виявлена порівняно незначна кількість описок, невдалих виразів та описок на сторінках: 24, 26, 32, 49, 51, 54, 82, 112, 142, 152, 177, 231 та ін., які, переважно, типові для комп'ютерного редагування тексту.

Висловлені зауваження носять дискусійний характер і не впливають на високий науковий та практичний рівень виконаної роботи.

**Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів та МОН України.** Матеріал дисертації викладено чітко, послідовно, відповідно до поставлених задач, написано грамотно та лаконічно. Таблиці, ілюстрації та схеми виконані на високому рівні.

Застосована в роботі наукова термінологія є загальноприйнятою, стиль викладення результатів експериментальних і теоретичних досліджень, нових наукових положень і висновків, забезпечує доступність їх сприйняття і використання.



В цілому, дисертаційна робота свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора.

Автореферат, 36 наукових статей, 5 патентів України та 23 тези доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

**Заключна оцінка дисертаційної роботи.** На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «Координаційна хімія ряду 3d, 4d-металів з амбидентатними функціонально заміщеними гідроксидами, імінами та карботіоамідами» являє собою завершене наукове дослідження за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення та обговорення, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам 9, 11 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р. №567 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 19.08.2015р. №656 «Щодо кандидатських дисертацій», а її автор **Орисик Світлана Іванівна** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Завідувач кафедри неорганічної хімії  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
член-кореспондент НАН України,  
доктор хімічних наук, професор

М.С.Слободяник

Особистий підпис  
Ст. мекс. ВЖК  
Слободяника М.С. завідувачу.  
Т.В.

