

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ізюмського Максима Сергійовича «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III)», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – Неорганічна хімія.

**Актуальність теми.** Унікальні властивості кластерних карбоксилатних сполук диренію(III) дозволили набути широкого розвитку координаційній хімії цих сполук. У першу чергу ці сполуки мають потенціал для застосування в медицині як біомаркери у діагностиці. Не менш цікавим для медичної хімії є вивчення взаємодії комплексів металів з біологічними об'єктами. В цьому аспекті сполуки із зв'язками Re–Re доволі перспективні для терапії тому, що вони виявляють антиканцерогенний, нефропротекторний, антигомолітичний ефекти. По-друге, не можна недооцінювати перспективність сполук з четверним зв'язком, який приводить до утворення кластеру  $Re_2^{6+}$ , у плані їх використання в промисловості. Такі сполуки можна застосувати для одержання металічного ренію високої чистоти, для синтезу каталітичних та композиційних матеріалів, для хімічної газофазної металізації – CVD, для створення нових матеріалів, сплавів та як модельні системи для аналогічних сполук технецію. Слід зазначити, що експериментальні та теоретичні дані термохімії кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III) існують у невеликій кількості, що робить актуальними дослідження термодеструкції біядерних кластерних галогенокарбоксилатів ренію(III). З практичної точки зору, дослідження корисні для розробки умов нанесення покриття з металічного ренію та створення різноманітних металокомпозицій.

Про необхідність, важливість і актуальність дисертаційної роботи М. С. Ізюмського свідчить зокрема і той факт, що ця робота є складовою частиною досліджень, виконаних на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро) у межах держбюджетних НДР: «Кластерні сполуки та наноструктурні системи на

основі перехідних елементів IV–VII груп для нових біоактивних та функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0111U000111, 2011-2013рр.); «Координаційні сполуки Re (I, III) та Zr (IV) як основа для синтезу нових біологічноактивних речовин та функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0114U002488, 2014-2016рр.); «Цілеспрямований синтез сполук ренію в низьких ступенях окиснення та їх наночасток з біологічною активністю» (№ держреєстрації 0117U001159, 2017-2019рр.);

**Метою** дисертаційної роботи М. С. Ізюмського був синтез хлорокарбоксилатів диренію(III) заданого складу та дослідження їх термохімічних властивостей для подальшого одержання металічного ренію та матеріалів на його основі. Для досягнення мети треба було вирішити ряд теоретичних та експериментальних задач, які і складають **наукову новизну та практичну значимість** дисертаційної роботи М. С. Ізюмського. Вона полягає в тому, що розроблено нову вдосконалену методику синтезу хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу «китайський ліхтарик», що дало змогу збільшити вихід продукту до 99% для  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{COO}\}_4]$  і підвищити майже до 95% для інших карбоксилатів. Вперше проведений термохімічний аналіз процесів термодеструкції цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ ;  $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$ ; транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$ , де R –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  та L –  $\text{H}_2\text{O}$ ; ДМФА; ДМАА; Py на повітрі, показав, що: - терморозклад цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$  супроводжується поетапним відщепленням лігандів  $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА та ДМАА з утворенням термічно стабільних цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$  за невисоких температур (250-280°C) без можливості утворення металічного Re. Вперше визначено енергії активації цис-транс-ізомеризації та окиснення комплексів з утворенням летких продуктів. У атмосфері інертного газу всі представники кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III), окрім цис- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2]$ , утворюють легкі сполуки, при подальшому термолізі яких можливе утворення металу та металокомпозитів.

Розроблено нову модифіковану методику одержання ренієвих покриттів та композитів з використанням двозонної лабораторної установки направленої дії та досліджено ренієві покриття з різною морфологією поверхні та свинець- і мідь-вмісні металокомпозити. Вперше встановлено радикальний маршрут процесу термічної деструкції транс-[Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>] взаємодією вільних радикалів з металічними дзеркалами Cu і Pb. Природою реакцій утворення ренієвих металокомпозитів Cu-Re і Pb-Re є газозфазна радикальна транспортна реакція. Розроблено каталітичні системи з вмістом 1-2 % ренію для каталітичного допалу вихлопних газів за температури 600 °C зі ступенем конверсії основних отруйних речовин (CO, SO<sub>2</sub>, NO) до 90%.

З практичної точки зору було розроблено уніфіковану методику синтезу карбоксилатів диренію, а синтезовані за цією методикою сполуки можуть бути вихідними речовинами для синтезу каталітичних систем, композитних матеріалів за участю наночастинок ренію для створення нових прецезійних матеріалів на основі ренію та різноманітних ренієвих покриттів. Результати досліджень можуть бути використані при підготовці лекційних курсів і практикумів для студентів хімічних спеціальностей. Важливо відмітити, що практичне значення отриманих результатів, їх користь та новизна підтверджено низкою публікацій: 6 статей у фахових закордонних та українських виданнях, 10 тез доповідей на конференціях різного рівня та 1 повний патент України.

Дисертаційна робота Ізюмського М. С. «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію (III)» має традиційну структуру, яка відповідає останнім вимогам до робіт такого типу. Вона складається із анотації, переліку скорочень і умовних позначень, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 156 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 63 сторінки, містить 29 рисунків, 16 таблиць, список використаних джерел (194 найменування) на 21 сторінці і 4 додатків на 24 сторінках.

У **«Вступі»** сформульована актуальність, мета, новизна та практичне значення роботи і показана відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій у галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

У **першому розділі** узагальнено і систематизовано літературні дані по синтезу, класифікації та властивостях хлорокарбоксилатів диренію(III), термічній деструкції координаційних сполук ренію, області використання металічного ренію, зокрема осадженню ренієвих покриттів з газової фази. Огляд, аналіз літературних джерел та висновки з розділу дозволив автору обґрунтувати мету роботи, намітити задачі реалізації цієї мети та вибрати відповідні методи дослідження.

У **другому розділі** наведено кваліфікацію, очистку, синтез та методи підготовки вихідних реактивів та матеріалів, потрібних для виконання роботи, методологію та методи дослідження, які дозволяють у повному обсязі отримати та інтерпретувати експериментальні результати.

**Третій розділ** присвячено термічній поведінці кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ . Встановлено ступінчасте виділення аксіальних замісників  $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФА та ДМАА, утворення термостабільного цис-  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2(\text{L})_2]$ , ізомеризацію до транс-ізомера та розклад без утворення металічного ренію. Показано, що при термічній деструкції кластерних хлорокарбоксилатних комплексів диренію(III) транс-конфігурації  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{RCOO})_2(\text{L})_2)]$  в проточному, двохзонному реакторі трубчатого типу під інертною атмосферою протікають процеси десольватації аксіальних лігандів, утворення та сублимації транс-карбоксилату, наступного його терморозкладу за температури  $500^\circ\text{C}$  з утворенням металічного ренію та газоподібних продуктів. Газоподібні продукти піролізу представляють собою хлороводень, карбон(IV) оксид, первинні (загальної формули  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ ) та вторинні (загальної формули  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ ) галогеноалкіли, які утворюються в процесі гідрогалогенування ненасичених вуглеводнів. Запропоновано схеми розкладів карбоксилатів, які

можна використовувати для прогнозу процесів, що відбуваються при термолізі інших комплексів.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений одержанню ренієвих покриттів та композиційних матеріалів на його основі методом низькотемпературного газофазного осадження. Було використано метод низькотемпературної газофазної металізації для одержання покриттів металічного ренію, металокомпозитів та каталізаторів. Одержано покриття металічного ренію з цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{DMAA})_2$ ], цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2(\text{DMAA})_2$ ], цис-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ], мідно-ренієвий та реній-свинцевий композити. Покриття досліджені РФА, елементним аналізом та растровою електронною мікроскопією. Розміри окремих фрагментів одержаних матеріалів наближаються до наноструктурованих і потребують сучасного обладнання для дослідження 3D рельєфу (наприклад, трансемісійна мікроскопія (ТЕМ) та атомно-силова мікроскопія (АСМ)), а також для встановлення факту збереження кластерного фрагменту Re-Re при термодеструкції карбоксилатів диренію(III). Методом газофазної деструкції транс-[ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ ] з металічною міддю та свинцем доведено радикальний маршрут термодеструкції транс-тетрахлориди- $\mu$ -пропіонату диренію(III) в інертній атмосфері та встановлено схему сумісного газофазного переносу металів та ренію. Перевірка одержаних методом CVD ренієвих покриттів на каталітичному допалі модельної суміші вихлопних газів показало, що 1-2% вмісту ренію у каталітичній системі та температури вихлопних газів у 400-600°C достатньо для процесу конверсії NO до 90%, а  $\text{SO}_2$  і CO до 50%.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. *Літературний огляд:* У розділі 1.1 не проаналізовано критично методи синтезу карбоксилатів, не показано їх недоліки, не обґрунтовано необхідність розробки нових або вдосконалення старих методик синтезу, що є однією з задач роботи; – огляд присвячено кластерам, тому це поняття

логічно було б вводити на його початку, а не на сторінці 29; – в розділі 1.3 мова йде про ренієві покриття, а відомості про інші d-метали в ньому зайві;

2. У розділі 2.1: – не вказано кваліфікацію конкретних речовин; – без температур кипіння або топлення не ясно наскільки чистими були органічні реактиви; – не наведено точність хімічних та фізико-хімічних методів; – відсутність деталізації старої і удосконаленої методик синтезу карбоксилатів диренію(III) у розділі 2.1 не дозволяє оцінити елементи її удосконалення.

3. У розділі 3.1: – на дериватограмах втрата маси по стадіях на кривих ТГ не відповідає даним ізотермічних досліджень, наведених в таблицях; – на кривій ДТА не фіксується процес цис-транс-ізомеризації; – екзоефекти на кривих ДТА свідчать про спалах кислот, а не транс-комплексу, на що вказує температура спалаху чистих кислот; – довести природу твердих продуктів при термолізі бажано було методом РФА, а виділення аксіальних лігандів підтвердити методом ІЧ-спектроскопії; – зона стабільності цис-ізомера фіксується на дериватограмах тільки у випадку  $H_2O$ .

4. У розділі 4: – не наведено формули для розрахунку ступеню конверсії та помилки визначення концентрацій  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ; – на рисунку 4.7 мало експериментальних точок; – схема конверсії не відповідає зміні ступеню конверсії, наведеному на рисунку 4.7.

5. Кінетичні дослідження: – всі лінійні залежності слід було обробити методом найменших квадратів (це може суттєво змінити значення тангенсів, а через них значення енергій активації); – енергія активації не має відношення до енергії зв'язку першої та другої молекул ДМФА, а менша енергія активації виділення другої молекули ДМФА зв'язана або з більш високою температурою, або з меншою енергією перехідного стану.

6. Номенклатурні зауваження та зауваження по стилю: – октагалогеноренат(III) – аніон не відноситься до карбоксилатів (с. 27); – до металоорганічних сполук відносяться тільки ті, що містять вуглеводневі ліганди, а всі інші відносяться до органометалічних сполук (с. 29); – часто використовується невдалі посилання на матеріал, описаний в наступних

розділах (с. 54 на с. 76; с. 55 на с.85 та ін.); – в схемах не завжди виконується матеріальний баланс, – в кінетичних дослідженнях використовується не  $\ln C$ , а  $\ln(\Delta m)$ ; – на деяких рисунках відсутнє позначення на осях координат.

В цілому слід визнати, що дисертаційна робота Ізюмського М. С. є закінченим науковим дослідженням, достовірність наведених даних підтверджується ретельністю виконання, використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження та теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення та висновки дисертації повністю обґрунтовані. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації достатньо відображено в 17 наукових працях, а автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Ізюмського М.С. «Термічна деструкція кластерних галогенокарбоксилатів диренію(III)» за обсягом експериментальних даних та проведених теоретичних узагальнень та висновків повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), а її автор Ізюмський Максим Сергійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – Неорганічна хімія.

Офіційний опонент –  
зав. кафедри неорганічної, органічної  
та аналітичної хімії Донецького  
національного університету імені  
Василя Стуса, доктор хімічних наук,  
професор

Г. М. Розанцев



Відгук надіслав у спеціалізовану раду  
кафедри 02.00.01 04.10.18

Вчений секретар: (П. Яремчук)