

Відбувся з'їзд
10.12.2024 року
Голова спеціалізованої
вченої ради ДФ 64.051.042
Др Микола Мздов-
Петрухан

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 64.051.042
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
проф. Мchedlovу-Петросяну М.О.
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4

ВІДГУК

опонента, провідного наукового співробітника кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, доктора хімічних наук Сливки Юрія Івановича на дисертаційну роботу Чудака Дениса Михайловича «Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – «Хімія»

Дисертаційна робота Чудака Дениса Михайловича на тему “Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами” присвячена розробці умов електрохімічного синтезу та встановленню кристалічної будови нових катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіофульвалену з аніонами біс(дикарболідів) *d*-металів (Fe(III), Co(III), Cr(III)), вивченню функціональних властивостей (електротранспортні, магнітні) одержаних кристалічних сполук, а також встановленню залежностей цих властивостей від будови зазначених солей.

Дисертаційна робота виконана відповідно до напрямку науково-дослідної діяльності кафедри прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна і виконувалась в рамках науково-дослідної теми “Координаційні сполуки та графенові нанокластери як компоненти новітніх багатофункціональних матеріалів для вітчизняної електроніки і екологічної безпеки” (2021-2023).

Актуальність теми дисертації.

Після відкриття Мозесом Гомбергом у 1900 році першого стабільного органічного радикалу (трифенілметилу), хімія радикалів інтенсивно розвивалась і сьогодні знаходить велике зацікавлення у широкого кола

розвивалась і сьогодні знаходить велике зацікавлення у широкого кола дослідників як з фундаментальної точки зору, так і з огляду можливого їх технологічного застосування. Через те, що такі органічні радикали володіють особливими магнітними, оптичними та окисно-відновними властивостями, їх можна застосовувати для виготовлення сучасних функціональних матеріалів, таких як спінові зонди, магнітні, оптоелектронні матеріали тощо. Крім того, органічні радикали часто є високореакційними речовинами, які беруть участь у одноелектронних окисно-відновних процесах, і тому служать ключовими проміжними продуктами в ряді органічних реакцій, включаючи радикальну полімеризацію та органічний фотокаталіз. Особливу увагу дослідників привертають багаті сульфуром органічні молекули, такі як тетратіофульвален (TTF) та його похідні, які, завдяки унікальним π -донорним властивостям, сьогодні детально вивчаються як органічні провідники та молекулярні оптоелектронні матеріали. Взаємодіючи з різними органічними або неорганічними акцепторами, ці електрон-активні молекули тетратіофульваленив схильні утворювати сполуки з перенесенням заряду. Одержані на їх основі катіон-радикальні солі виступають унікальними моделями для дослідження структурних та електронних наслідків змішування π -електронів і їх спінів. Більше того, поєднання радикалів на основі TTF з іонами перехідних металів, особливо з парамагнітними іонами металів, дозволяє створювати нові функціональні матеріали наноелектроніки з інтригуючими структурами та цікавими електротранспортними властивостями. Зважаючи на це, кристалічна інженерія та вивчення нових катіон-радикальних солей (що характеризуються широким спектром транспортних властивостей) на основі тетратіофульваленив з різноманітними метало-аніонами, є перспективним напрямком сучасних досліджень, особливо в аспекті сьогоденних викликів та потреб суспільства. Тому робота Чудака Дениса Михайловича, яка виконана в цьому руслі, є **вельми актуальною**. Метою його роботи були цілеспрямований синтез у вигляді монокристалів, встановлення будови та дослідження функціональних властивостей (електротранспортних, магнітних) нових катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіофульвалену з аніонами біс(дикарболідів) d -металів (Fe(III), Co(III), Cr(III)), а також визначення структурних чинників, що визначають електротранспортні властивості одержаних речовин.

Наукова новизна дослідження та отриманих результатів

Отримані дисертантом результати відповідають критеріям новизни, що стосуються основних етапів роботи: формування стратегії і тактики дослідження, вибору об'єктів дослідження, планування експерименту, використання сучасних методів дослідження, інтерпретація фізико-хімічних даних щодо встановлення будови сполук, проведення кристалохімічного аналізу, вивчення функціональних властивостей сполук і формування висновків. Дисертаційна робота "Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами" є завершеною науковою працею в області прикладної хімії і є свідченням високого рівня рецензованої роботи.

Автором розроблені методики синтезу та встановлено будову **13** нових монокристалічних катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіофульвалену (тетраметилтетратіофульвалену, біс(етилендитіон)-тетратіофульвалену, біс(пропілендитіон)тетратіофульвалену, дибензотетратіофульвалену, 4,5-етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіофульвалену) з аніонами біс(дикарболідів) *d*-металів (Fe(III), Co(III), Cr(III)). Методом анодного окиснення донорів π -електронів синтезовано катіон-радикальні солі з парамагнітними аніонами галоген-заміщених дикарболідів феруму(III), що дозволило ретельно розглянути вплив магнітної складової на кореляції «структура – провідні властивості». Досліджено вплив замісника в аніоні на конформацію дикарболідного ліганду та пакування катіон-радикалів в провідному шарі. Для синтезованих монокристалів катіон-радикальних солей визначені електрофізичні та магнітні властивості, виявлено структурні чинники, що визначають електротransпортні властивості одержаних речовин. Знайдено, що об'ємні замісники в структурі тетратіофульвалену викликають «розпушування» провідного шару, що, відповідно, призводить до низької провідності кристалів солі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації

Представлені в дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються експериментальними результатами, достовірність яких забезпечено використанням сучасних методів дослідження: електрохімічного методу вирощування монокристалів катіон-радикальних солей,

рентгеноструктурного аналізу методом монокристалу, вимірюванням магнітної сприйнятливості та вивченням електротransпортних властивостей. Наукові положення і висновки, які сформульовані в дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях, доведенні будови нових сполук, кристалохімічному аналізі, логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними.

Практична цінність результатів дослідження

Представлена дисертаційна робота, окрім теоретичних цінностей, має також і практичні аспекти. Одержані результати містять знання про умови синтезу, особливості кристалічної інженерії та функціональні властивості нових катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіофульвалену з аніонами біс(дикарболідів) *d*-металів. В роботі удосконалено умови електрохімічного синтезу монокристалів катіон-радикальних солей, що в подальшому буде дуже корисним при одержанні дослідниками монокристалів нових речовин із цінними електротransпортними властивостями. Вперше одержано нові провідні катіон-радикальні солі похідних тетратіофульвалену із металокарборановими аніонами, які проявляють магнітні властивості.

Повнота викладу результатів роботи в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації

Основні положення дисертаційної роботи достатньо ґрунтовно висвітлені у 13 друкованих наукових працях, з яких 6 статей у наукових фахових виданнях, які входять до наукометричних баз даних Web of Science, Scopus, 7 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

У рецензованій дисертаційній роботі “Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами” експериментальний матеріал є новим у галузі дослідження катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіофульвалену. Дисертаційна робота Чудака Дениса Михайловича викладена на 157 сторінках і складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (142 найменувань) та 2 додатків.

У *першому розділі* автором викладено аналіз літературних відомостей щодо дослідження будови і властивостей органічних провідників, надпровідників, розглянуто і обговорено відомі катіон-радикальні солі на основі TTF, його похідних і TMTXF ($X = S, Se$). Висвітлено інформацію щодо структурних особливостей та електротранспортних властивостей деяких похідних тетратіофульвалену.

У *другому розділі* проведено огляд металокарборанових аніонів, проаналізовано особливості їх будови та перспективи використання.

У *третьому розділі* дисертаційної роботи описано результати власних досліджень, а саме проведений ґрунтовний аналіз кристалічних структур одержаних автором катіон-радикальних солей з парамагнітними аніонами дикарболіду феруму(III), зокрема, із галоген-заміщеними бісдикарболідами феруму(III). Детально проаналізовано способи упакування структурних фрагментів, конформаційні характеристики катіон-радикалів, особливості міжмолекулярних взаємодій у провідних катіон-радикальних шарах, стопках. Проаналізовано вплив будови аніону біс(дикарболіду) феруму(III) на електротранспортні властивості одержаних кристалів. Здійснено аналіз магнітних властивостей сполук.

У *четвертому розділі* детально проаналізовано будову та функціональні властивості катіон-радикальних солей похідних тетратіофульвалену з біс(дикарболід)-аніонами хрому(III) та кобальту(III).

У *п'ятому розділі* дисертаційної роботи детально описана методика одержання катіон-радикальних солей, прилади та методи дослідження будови і функціональних властивостей синтезованих солей.

Анотація до роботи та опубліковані праці за замістом повністю відповідають дисертаційній роботі.

Порушення академічної доброчесності у дисертації не виявлено.

Зауваження та загальна оцінка роботи

З метою формування загальної оцінки роботи варто відзначити актуальність досліджуваної проблеми, наукову новизну роботи, достовірність і практичне значення отриманих результатів, висновків в дисертації та особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота Чудака Дениса Михайловича не містить принципових недоліків – як в плані змісту, так і структури чи форми подачі матеріалу. Однак, при детальному

ознайомленні із дисертаційною роботою можна сформулювати наступні зауваження та побажання:

1. Зважаючи на те, що основним методом дослідження будови одержаних автором катіон-радикальних солей є рентгенівський метод монокристалу, було б добре представити основні параметри результатів уточнення кристалічних структур (R -фактори, кількість уточнюваних параметрів, кількість рефлексів, величину залишкової електронної густини), які б дозволили оцінити якість отриманих структурних даних. Чи проводився рентгенівський фазовий аналіз з метою підтвердження однофазності одержаної на аноді кристалічної солі?
2. Незрозуміло, яка роль 18-корони-6 при одержанні кристалів солей, оскільки в деяких випадках цей етер вводили у реакційне середовище, а при одержанні однотипних сполук – ні. Як пояснити чорний колір усіх отриманих автором кристалів солей?
3. В роботі не вказано розмірів одержаних монокристалів. Яким оптимальним повинен бути розмір кристалу, щоб провести всі необхідні в роботі дослідження електропровідних властивостей?
4. Автором зазначається, що методика одержання кристалів солей шляхом електрокристалізації передбачає розміщення певної кількості (зазвичай порядку 10 мг) електронодонорної речовини в одному коліні електрохімічної Н-комірки, а аніонної тетраалкіламонійної солі – в іншому. Тоді як в методиці одержання (і в дисертації, і в статті) вказується про приготування одного розчину $(\text{Me}_4\text{N})[8,8'\text{-Hal}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ та похідного TTF (25 мл), який поміщали в Н-подібну комірку. В чому ж відмінність цих двох підходів і чи впливає це на якість одержаних монокристалів?
5. Цікавим залишається питання можливості виділення кристалів катіон-радикальних солей змішано-аніонних біс(дикарболідів) типу $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ або $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$, оскільки при вивченні таких сполук можна було б простежити більш тонкі зміни у будові та властивостях катіон-радикальних солей. Аналогічно можна було б спробувати отримати солі на основі різних, але близьких за будовою, похідних тетратіофульвалену.

6. Зважаючи на те, що сума ван-дер-ваальсових радіусів двох атомів сульфуру дорівнює 3,60 Å, чи доцільно говорити про міжмолекулярні взаємодії S...S в діапазоні 3,61-3,66 Å, як це зроблено в роботі?
7. Як і будь-яка добра робота, не обійшлося і без певних граматичних помилок: ...тертратіафульвалену, ...мають конформацію конформацію..., тощо. В підписі до рисунку 4.1 вказано, що атоми Н в аніоні опущені для легкості розуміння, тоді як сам аніон на цьому рисунку не представлений.

Зазначені зауваження в цілому не впливають на позитивну оцінку роботи, яка є вагомим, актуальним і завершеним науковим дослідженням. Дисертаційна робота на тему “Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами” виконана на належному науковому рівні, а її зміст відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема Тимчасовому порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року № 167 (зі змінами від 21.10.2020 р., № 979 та від 09.06.2021 р., № 608), а її автор, Чудак Денис Михайлович, є кваліфікованим фахівцем і заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент

Доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка



Ю.І. Сливка

Підпис д.х.н., провідного наукового співробітника Сливки Ю.І. підтверджую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент




О.С. Грабовецька