

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Суботіна Владислава Володимировича “Синтез, будова та властивості координаційних халькогенгалогенідних сполук ренію(IV,V)”, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота В.В.Суботіна присвячена розробці методів синтезу та дослідженню будови і деяких спектральних властивостей нових координаційних сполук ренію з лігандами халькогенгалогенідного типу. Завдяки різноманіттю структурних особливостей, притаманним їм окисно-відновних властивостей та високій реакційно здатності такі комплекси є цікавими і перспективними об'єктами дослідження в галузі фундаментальної неорганічної хімії. З іншого боку, таким сполукам або продуктам їх розкладу можуть бути притаманні перспективні каталітичні і напівпровідникові властивості.

Виходячи з вищесказаного, дисертаційна робота В.В.Суботіна, в якій запропоновано енергозберігаючий підхід до отримання халькогенгалогенідних комплексів ренію, що полягає у використанні дихалькогендигалогенідів або розчинів халькогенів в дихалькогендигалогенідах одночасно в якості як розчинників, так і потенційних лігандів в реакціях з неорганічними сполуками ренію (оксид та сульфід ренію(VII), ренієва кислота), встановлено кристалічну і електронну будову отриманих продуктів, досліджено їх інфрачервоні спектри (ІЧС) і спектри комбінаційного розсіювання (СКР) та продемонстровано можливість використання деяких з продуктів гідролізу синтезованих комплексів як каталізаторів гідрування органічних сполук є **актуальною**.

Дисертаційна робота В.В.Суботіна виконувалась в рамках трьох проєктів науково-дослідної тематики Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

В цілому робота В.В.Суботіна має цілісний характер і залишає позитивне враження. Вона викладена на 130 сторінках і складається зі вступу, огляду літератури (розділ 1), методичної частини (розділ 2), викладенню і аналізу отриманих експериментальних результатів (розділ 3), висновків, списку використаних літературних джерел (130 посилань) і додатків. Текст дисертації ілюстровано 44 рисунками і він містить 23 таблиці.

В першому розділі автор приводить основні структурні типи описаних в літературних джерелах халькогенгалогенідів ренію, обговорює деякі їх хімічні властивості (головним чином гідролітичну стабільність та реакційну здатність по відношенню до води і галогенів), аналізує наявні дані стосовно їх спектральних характеристик (ІЧ спектри та спектри комбінаційного розсіювання) та каталітичних властивостей в реакції гідрування *meta*-нітробензойної кислоти. Закінчує огляд літератури коротке узагальнення, яке мотивує постановку задач, що вирішувались в роботі.

В другому розділі дисертації наведено методики отримання вихідних сполук ренію (оксид і сульфід ренію(VII), ренієва кислота), дигалогенідів халькогенів HalCl_2 і HalBr_2 ($\text{Hal}=\text{S, Se}$), розчинів на їх основі, що містять халькогени (S, Se), та цільових халькогенгалогенідних сполук ренію. Необхідно зазначити, що наведений матеріал свідчить про високу кваліфікацію В.В.Суботіна як експериментатора, оскільки проведена ним синтетична робота вимагала реалізації досить складних з препаративної точки зору процедур, зокрема, проведення досліджень в інертній атмосфері і роботу з

високореакційноздатними та/або отруйними речовинами (бром, селен, сірководень). Закінчується даний розділ переліком використаних в роботі фізичних і фізико-хімічних методів дослідження, до яких відносяться рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ спектроскопія, спектроскопія КР, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз. Окремим підрозділом виділено опис квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу щільності, який був використаний для характеристики електронної будови досліджених сполук. В кінці другого розділу описана методика каталітичних експериментів.

Основний експериментальний матеріал дисертації, а саме, обговорення перебігу реакцій утворення конкретних халькогенгалогенідних сполук ренію, встановлення їх будови на основі порошкових дифрактограм за методом Рітвельда, аналіз особливостей їх кристалічної та електронної будови, віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах і спектрах КР синтезованих сполук викладено **в третьому розділі** дисертаційної роботи. В двох останніх підрозділах викладено результати, отримані при дослідженні каталітичних властивостей дисульфиду ренію, отриманого при гідролізі низки його халькогенгалогенідів, в реакціях гідрування *мета*- і *пара*-нітробензойних кислот та хіноліну.

Використання набору взаємодоповнюючих сучасних методів фізико-хімічних досліджень, в тому числі найбільш інформативних для вивчення будови сполук даного типу методів рентгенівської дифракції порошків та ІЧ/КР спектроскопії, а також квантово-хімічних розрахунків, дозволило дисертанту виконати роботу на сучасному рівні і отримати обґрунтовані і достовірні **нові наукові результати**, до найбільш суттєвих серед яких слід віднести наступні:

- ✓ з використанням індивідуальних дихалькогендигалогенідів та розчинів халькогенів на їх основі одночасно як неводних розчинників і лігандів досліджено 44 реакційні системи, в результаті чого синтезовано 4 нових халькогенгалогеніди ренію та 6 сполук даного типу, які були отримані раніше з використанням інших більш енергоємних методик, і сформульовано основні препаративні чинники, що приводять до утворення певних типів комплексів;
- ✓ з використанням методу Рітвельда на основі рентгенівських дифрактограм полікристалічних зразків встановлено кристалічну будову синтезованих сполук і обговорено основні відмінності в координаційному оточенні іонів ренію в них;
- ✓ проведено детальний аналіз та віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах та спектрах КР синтезованих комплексів і показано, що ці дані добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу;
- ✓ на основі квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу щільності досліджено електронну будову сполук і встановлено ступені окиснення елементів, які входять до їх складу;
- ✓ показано, що продукти гідролізу синтезованих халькогенгалогенідів ренію проявляють каталітичні властивості в реакціях гідрування деяких органічних сполук

Разом з тим, до дисертаційної роботи В.В.Суботіна необхідно зробити певні зауваження.

1. В розділі 2 дисертації охарактеризовано фізико-хімічні методи, що були використані в роботі. При цьому описано метод хроматомасспектрометрії (стор.55), який в подальшому тексті не згадується. Можна припустити, що він був використаний для дослідження продуктів каталітичних реакцій, однак у відповідних підрозділах 3.5 і 3.6 на це нема ніяких посилань, що взагалі залишає відкритим питання про те, як автор

визначав виходи продуктів гідрування. Поряд з цим, в тексті дисертації наведені спектри протонного магнітного резонансу (стор.109) та мікрофотографії ТЕМ (стор.126), які, насправді, виглядають як мікрофотографії СЕМ, однак будь-які згадки про ці методи в розділі 2 відсутні.

2. Автор провів досить трудомісткі і цікаві дослідження спектральних (ІЧС, СКР) та електронних властивостей (розрахунки в рамках теорії функціоналу щільності) отриманих комплексів, однак у висновках дисертації ці аспекти роботи взагалі не згадуються. Крім того, виходячи з розрахунків, автор наводить величини ширини забороненої зони для деяких сполук, однак не підтверджує їх експериментальними значеннями цього параметру, які можна було б отримати зі спектрів відбиття відповідних зразків.

3. Невисвітленим в дисертації залишилось питання про вплив будови продуктів гідролізу досліджених халькогенгалогенідних комплексів, на їх каталітичну активність в реакціях гідрування.

4. В роботі методом рентгенівської дифракції порошків встановлено кристалічну будову 10 сполук. При цьому експериментальні дані таких вимірювань (крім просторових груп та параметрів елементарних комірок) для всіх сполук за винятком $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ (табл.3.13) в роботі не приводяться, що не дозволяє зробити висновок про якість отриманих кристалохімічних даних.

5. Загалом, дисертаційна робота оформлена цілком задовільно, однак в деяких випадках автор неуважно віднісся до представлення матеріалу. Зокрема, має місце неуніфікований перенос таблиць зі сторінки на сторінку (порівн., наприклад, табл. 1.5 (стор.32-33) з табл. 1.2 (стор.27-28) або з табл. 3.7 (стор.71-72); в роботі відсутні рис.3.33 і 3.34; підпис до рис. 3.10 (стор.82) перенесено на наступну сторінку. Крім того, на деяких рисунках або взагалі відсутні позначення однієї з осей (рис.3.29-3.31), або ці позначення дозволяють неоднозначне тлумачення, останнє стосується ІЧ спектрів сполук, на яких не показано, в якому напрямку збільшується інтенсивність смуг. Необхідно також зазначити, що цифри, наведені в пункті «Структура дисертації» (стор.24) стосовно кількості рисунків і таблиць не відповідають дійсності.

6. Виникають також зауваження стосовно оформлення бібліографії даної роботи (130 найменувань). Зокрема, в деяких місцях порушена послідовність номерів посилань в тексті (після посилання 77 йде 99, а потім 102-103 (стор.63), після посилань 77-80 йде 83, а потім 82 (стор.67)). Деякі наведені в списку посилання дублюються (68 і 73, 70 і 95), в низці посилань (зокрема 81-84, 86, 88-94, 105-111) відсутні назви публікацій, що цитуються. Більше того, в ряді випадків переплутані номери посилань в тексті дисертації і в списку літератури (посилання 66-74).

7. Загалом дисертація написана хорошою літературною мовою, однак в тексті зустрічаються також невдалі або жаргонні вирази на кшталт «записані...спектри» замість «виміряні спектри» (стор. 23), «всі сполуки ренію є молекулярними іонними...комплексами» замість «іонними...комплексами» (стор.29), «відщеплення галогену у вигляді його гідриду» замість «відщеплення галогену у вигляді його гідрогалогеніду» (стор.38), «сольватоліз» замість «сольволіз» (стор.39), «якісний та кількісний склад» замість «кількісний склад» (стор.64), «...1,47 eV, що відповідає довжині фотона» замість «...що відповідає довжині хвилі...» (стор.89), «сильна», «середня», «слабка» лінія або смуга замість «інтенсивна», «малоінтенсивна» смуга, або смуга середньої інтенсивності (стор.92 і далі)

Зазначені вище недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку роботи В.В.Суботіна і не знижують наукову значимість отриманих автором результатів. Постановка задач дослідження є мотивованою, обробка експериментальних результатів проведена цілком коректно. Об'єктивність і достовірність наукових положень та висновків визначаються застосуванням сучасних методів дослідження та добрим узгодженням результатів незалежних вимірювань. Все це свідчить про високу професійну кваліфікацію дисертанта, в роботі якого закладені підвалини для отримання нових халькогенгалогенідних комплексів ренію, що мають важливе значення не тільки для координаційної хімії, але й відкривають перспективи для створення нових матеріалів з корисними властивостями.

Основні наукові результати, отримані при виконанні роботи, достатньо повно висвітлені в опублікованих наукових працях, а зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Виходячи з викладеного вище вважаю, що дисертація В.В.Суботіна "Синтез, будова та властивості координаційних халькогенгалогенідних сполук ренію(IV,V)" за своєю актуальністю, новизною та значимістю отриманих результатів повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладених в "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 № 567, а її автор **Владислав Володимирович Суботін** заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Провідний науковий співробітник
Інституту фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського
НАН України
доктор хімічних наук, професор

05.06.19

Я.Д.Лампека

Підпис провідного наукового співробітника Інституту фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України доктора хімічних наук, професора Я.Д.Лампеки засвідчую

Вчений секретар
Інституту фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського
НАН України
кандидат хімічних наук



Л.Ю.Долгіх

Відгук надійшов: 05.06.19

Регенний секретар:

(Т. Ярелзур)