

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сергія Васильовича Вакарова
“Синтез і властивості несиметрично дизаміщених клатрохелатних комплексів
феруму(II)”, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота С.В.Вакарова присвячена розробці методів синтезу та дослідженню будови і деяких спектральних властивостей нових клатрохелатних координаційних сполук заліза(II). Такі сполуки завдяки своїй просторовій будові і зв'язаній з цим хімічній інертності є цікавими і перспективними об'єктами дослідження в галузі фундаментальної неорганічної хімії. З іншого боку, такі сполуки можуть проявляти певну біологічну активність, що відкриває можливості їх практичного застосування.

Виходячи з вищесказаного, дисертаційна робота С.В.Вакарова, в якій запропоновано методи постадійного нуклеофільного заміщення атомів галогену в дихлорзаміщених клатрохелатах заліза(II) S-нуклеофілами і розширено методи модифікації карбоксильних груп замісників макробіциклічних лігандів, методами ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії, рентгеноструктурного аналізу та квантово-хімічними розрахунками встановлено кристалічну і електронну будову отриманих продуктів, є актуальною.

Дисертаційна робота С.В.Вакарова виконувалась в рамках п'яти проектів науково-дослідної тематики Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

В цілому робота має цілісний характер і залишає позитивне враження. Вона викладена на 170 сторінках і складається зі вступу, огляду літератури (розділ 1), методичної частини (розділ 2), викладенню і аналізу отриманих експериментальних результатів (розділ 3), обговоренню явища індукції хіральності деяких клатрохелатів заліза(II) (розділ 4), списку використаних літературних джерел (142 посилання) і трьох додатків. Текст дисертації ілюстровано 68 рисунками і він містить 12 таблиць.

В першому розділі (“Огляд літератури”) автор аналізує описані в літературі підходи до введення функціональних замісників в молекули клатрохелатів, які ґрунтуються на реакціях нуклеофільного або радикального заміщення, а також наводить деякі приклади прояву біологічної активності сполук, які є об'єктами дослідження в роботі. Закінчує розділ коротке узагальнення квантово-хімічних підходів, що використовувались раніше для аналізу електронної будови клатрохелатних комплексів.

В другому розділі дисертації (“Синтез клатрохелатних комплексів феруму(II) реакціями нуклеофільного заміщення”) наведено методики отримання комплексів, що були досліджені в роботі, та проведено обговорення впливу розчинника на перебіг препаративних процесів. Необхідно зазначити, що наведений матеріал свідчить про високу кваліфікацію С.В.Вакарова як експериментатора, оскільки проведена ним синтетична робота вимагала реалізації досить складних з препаративної точки зору процедур, зокрема, проведення реакцій в інертній атмосфері і маніпуляції з

високореакційноздатними речовинами, чутливими до слідів вологи. В даному розділі охарактеризовані також використані в роботі аналітичні, фізичні і фізико-хімічні методи дослідження, до яких відносяться елементний аналіз, тонкошарова хроматографія, спектроскопія ядерного магнітного резонансу, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз та спектроскопія кругового (автор називає його коловим) дихроїзму.

Третій розділ, що має невдалу, як на мою думку, назву “Обговорення аналізу та властивостей”, присвячено викладенню та аналізу результатів фізико-хімічних методів дослідження синтезованих сполук. Зокрема він містить дані стосовно спектральних характеристик клатрохелатів (спектроскопія ядерного магнітного резонансу, електронні спектри поглинання) та результати мас-спектрометричних і рентгеноструктурних досліджень.

В четвертому розділі дисертації “Дослідження явища індукції хіральності сполук K22 – K28” наведені результати вивчення оптичної активності деяких клатрохелатів заліза(II) методом спектроскопії кругового дихроїзму. З залученням даних квантово-хімічних розрахунків та оптимізації структур за методом молекулярної механіки автор детально аналізує оптичні характеристики досліджених систем та рівноваги між енантіомерними формами комплексів в різних розчинниках. Значну увагу в цьому розділі присвячено також поясненню спектрів кругового дихроїзму клатрохелатів, зв’язаних з хіральним індуктором (R)(+)-1-фенілетиламіном шляхом іонної взаємодії, а також їх аддуктів з бета-лактоглобуліном.

Використання набору взаємодоповнюючих сучасних методів фізико-хімічних досліджень, а також квантово-хімічних розрахунків, дозволило дисертанту виконати роботу на високому рівні і отримати обґрунтовані і достовірні **нові наукові результати**, до найбільш суттєвих серед яких слід віднести наступні:

- показано, що реакції постадійного нуклеофільного заміщення атомів хлору в дихлорзаміщених клатрохелатах заліза(II) при дії S-нуклеофілів відкривають шляхи до отримання несиметрично дифункціоналізованих по одному ребру сполук і запропоновано методи функціоналізації карбоксигруп замісників в таких комплексах;
- досліджено вплив реакційних умов на перебіг досліджених реакцій, що в багатьох випадках дозволило автору оптимізувати препаративні методики і отримати 32 нових клатрохелати заліза(II), зокрема 7 комплексів з ковалентно зв’язаним оптично активним замісником;
- показано можливість індукції оптичної активності клатрохелатних комплексів заліза(II) в хіральному середовищі і на основі квантово-хімічних розрахунків запропоновано модель цього явища;
- проведено дослідження впливу структурної ізомерії в несиметрично заміщених клатрохелатах на параметри їх спектрів кругового дихроїзму у присутності бета-лактоглобуліну.

Разом з тим, до дисертаційної роботи С.В.Вакарова необхідно зробити деякі зауваження.

1. В підрозділі 3.3.3, присвяченому обговоренню спектрів поглинання, не вказано, про які комплекси, власне, йде мова, та не наведено відповідного рисунку/рисуноків, хоча автор навіть згадує про розклад цих спектрів на гаусові компоненти. Крім того, незрозуміло, на основі яких припущень зроблено висновок про природу цих смуг (автор називає їх полосами) поглинання.
2. При викладенні результатів рентгеноструктурного аналізу на стор. 90 сказано “Основні геометричні параметри їх клатрохелатних металополієдрів... представлені в табл. 3.2”, хоча насправді в цій таблиці наведено основні кристалографічні параметри та умови проведення вимірювань, і навіть при цьому автор не вказує значення R-факторів, що є необхідним для оцінки якості рентгеноструктурного експерименту.
3. В деяких випадках в дисертації підрозділи нижчого рівня ніяк не зв’язані з підрозділами більш високого рівня (наприклад, підрозділ “2.5. Визначення коефіцієнту розподілу вода-октанол...” включає логічно не пов’язані з ним підрозділи “2.5.1. ЯМР спектроскопія”, “2.5.2. Мас-спектрометрія” і т.д. Аналогічна картина спостерігається і в підрозділі 3.3.
4. Виникають також зауваження стосовно оформлення бібліографії даної роботи (142 посилання, в авторефераті вказано 143). Зокрема, посилання [30] і [84] відсутні в тексті, в деяких місцях при обговоренні літературних даних не наведені відповідні посилання (наприклад, на стор.31, 32, 93, 108, 110). В низці посилань (зокрема 31, 85-87, 91, 92, 138, 139) відсутні назви публікацій, що цитуються.
5. При оформленні дисертаційної роботи автор використовував ДСТУ 2439-94 з латинізованими назвами хімічних елементів та простих речовин (наприклад, “ферум”). Однак на сьогодні чинним є ДСТУ 2439:2018, який повертає в ужиток традиційні для української мови терміни, наприклад “залізо”. Однак, навіть при використанні більш раннього ДСТУ незрозумілим залишається логіка використання автором у багатьох випадках великих літер, наприклад, у виразі “атом Хлору”, який часто зустрічається в тексті, “піки Гідрогенів” (стор.81), “піки Карбонів” (стор.82), а тим більше в словосполученні “йонів феруму(II) та Кобальту(II)” (стор.27)
6. Існують також певні неузгодженості у формі представлення матеріалу. Так, в частині, присвяченій викладенню препаративних методик наважки реагентів наведені з різною кількістю значущих цифр (наприклад, 1 ммоль – 0,85 г і 0,0265 ммоль – 0,3 г, стор.58 і далі). Розмірність деяких одиниць представлена не уніфіковано, наприклад “мград” (рис.4.3, стор.102), “мдег” (табл.4.1, стор.102) або “mdeg” (рис.4.19, стор.119), “кДж/моль” і “ккал/моль” (стор.109, 110). Список умовних скорочень не охоплює всі випадки і часто в тексті наведено додаткові умовні скорочення, іноді навіть ті, що згадані в списку.

Зазначені вище недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку роботи С.В.Вакарова 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 клатрохелатних комплексів заліза(II), 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 С.В.Вакарова "Синтез і властивості несиметрично дизамічених клатрохелатних комплексів феруму(II)" за своєю актуальністю, новизною та значимістю отриманих результатів повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р., № 607 від 15.07.2020 р.), а її автор **Сергій Васильович Вакаров** 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

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: 04.12.2020р.

Вчений секретар: (Л.Ю.Долгіх)