

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Чудака Дениса Михайловича на тему «Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами» на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія з галузі знань 10 – Природничі науки

1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт університету.

Синтез та всебічні дослідження низькорозмірних молекулярних кристалів традиційно цікаві. Це пов'язано з комплексом їх унікальних властивостей. З точки зору нових функціональних матеріалів, вони знаходяться поза конкуренцією. Особливо привабливими є провідні іон – радикальні солі (ІРС).

Перспективними донорами для синтезу КРС та комплексів з перенесенням заряду (КПЗ) є ТТФ і його похідні. Вони утворюють різноманітні типи шаруватих структур, які містять стопки катіон - радикалів та аніоні шари. Висока провідність КРС на основі фульваленів виникає у випадку скорочених S...S контактів у порівнянні з сумою Ван-дер-Ваальсовських радіусів. Крім того, це підвищує стабільність квазидвовимірного стану в КРС.

Характер аніонів в значній мірі визначає структуру та властивості КРС. Найбільш універсальними з них в наш час вважаються аніонні комплекси металів, які дають змогу в широких межах змінювати структуру, властивості і розміри. Це коло реалізованих і перспективних напрямків дизайну та технологій постійно збільшується. Синтез нових КРС є актуальною задачею при створенні низькорозмірних молекулярних кристалів, синтетичних металів та напівпровідників. Створення на основі таких сполук матеріалів з магнітними та провідними властивостями визначає актуальність цієї роботи.

Метою дисертаційної роботи є розробка умов синтезу та дослідження структури нових молекулярних сполук класу катіон-радикальних солей (КРС), що мають провідні та магнітні властивості, а також вивчення кореляції «будова – провідні властивості». Для досягнення поставленої мети поставлені та вирішені такі **задачі**:

- розробити умови синтезу нових провідних КРС на основі органічних електронодонорних похідних тетратіафульвалену (ТТФ);
- за допомогою розроблених умов синтезу одержати КРС фульваленів з дикарболідами d-металів та їх похідними;
- проаналізувати структури одержаних солей, та дослідити вплив будови бісдикарболідного аніону на пакування провідного шару катіон-радикалів;

- визначити залежність провідних та магнітних характеристик від температури, та дослідити кореляції «будова – провідні властивості» у нових КРС.

Об'єкт дослідження – катіон-радикальні солі із бісдикарболідами d-металів, їх монокристалічні та полікристалічні зразки.

Предмет дослідження: вплив умов синтезу на будову КРС та її кристалічну структуру; вплив будови солей та їх кристалічної структури на фізичні властивості; взаємодія катіон-радикалів в провідному шарі.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань у роботі використовувались як загальнонаукові, так і спеціальні методи.

Зокрема, системний підхід до підбору умов електрохімічного методу генерування катіон-радикалів, в гальваностатичному режимі, дозволили отримати нові КРС з дикарболідами d-металів ті їх похідними.

Для дослідження структури монокристалів застосовувались рентгеноструктурні дослідження (РСД).

Для дослідження електропровідності та магнітних властивостей застосовувались методи дослідження питомого опору, зворотної величини молярної магнітної сприйнятливості та ефективного магнітного моменту від температури.

Частина досліджень проводилась на кафедрі прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках науково-дослідної роботи: НДР№ 4-15-21 «Координаційні сполуки та графенові нанокластери як компоненти новітніх багатофункціональних матеріалів для вітчизняної електроніки і екологічної безпеки», 2021 – 2023 (здобувач – виконавець).

2. Формулювання наукового завдання, нове вирішення якого отримано в дисертації.

Дисертацію Чудака Дениса Михайловича присвячено розв'язанню актуальної наукової задачі – створення на основі похідних тетратіафульвалену сполук з магнітними та провідними властивостями, що містять у своїй структурі біс(дикарболід) аніони.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна.

Наукова новизна отриманих результатів визначається тим що, в дисертації всі результати отримані **вперше**:

- Розроблені умови отримання монокристалічних зразків КРС;
- Методом електрокристалізації синтезована серія, раніше не описаних, катіон-радикальних солей похідних тетратіафульвалену із

металокарборановими аніонами, та їх похідними які мають як провідні так і магнітні властивості;

- Для отриманих сполук досліджено кристалічну будову солей, досліджено температурну залежність електропровідності та магнітної сприйнятливості;
- Продемонстровано залежність електропровідності катіон-радикальних солей від будови їх π електроно-донорного шару.
- Встановлені основні закономірності між структурними особливостями КРС та кореляціями із провідними властивостями.

4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, результатів і висновків дисертації забезпечена коректним застосуванням сучасного методу електрохімічного окиснення молекул донорів електронів, а також використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження (рентгеноструктурний аналіз, SQUID-магнітометрія, та чотирьох-контактний метод дослідження електропровідності), та інтерпретацією отриманих результатів в рамках відомих та запропонованих автором концепцій.

Таким чином, достовірність представлених у роботі результатів не викликає сумнівів.

5. Рівень теоретичної підготовки здобувача, його особистий внесок у вирішення конкретного наукового завдання. Рівень обізнаності здобувача з результатами наукових досліджень інших учених.

У процесі виконання наукових досліджень здобувач продемонстрував високий рівень теоретичної підготовки у галузі органічного та неорганічного синтезу. Здобувач на високому рівні володіє теоретичними знаннями в фізико-хімічних методах дослідження (рентгеноструктурний аналіз, ЯМР ^{11}B , ^{13}C , ІЧ спектроскопія).

Для вирішення наукового завдання здобувачем було підбрано умови електрохімічного окиснення похідних тетратіафульвалену з неорганічними аніонами; досліджено структурні особливості отриманих сполук, а саме проаналізовані вплив розміру замісника в дикарболідному ліганді та конформації аніону на пакування катіон-радикалів. Проведено широкий аналіз залежності будови провідного шару від фізичних властивостей (магнітних та електропровідних).

6. Наукове та практичне значення роботи.

Одержані Чудаком Д.М. результати мають незаперечне практичне і теоретичне значення. Практична значимість виконаної роботи полягає в оптимізації методів синтезу катіон-радикальних солей фульваленів з дикарболідами d-металів

та їх похідними. Одержані результати сприяють подальшому вивченню координаційно-хімічних властивостей біс(дикарболідних) аніонів d-металів. Вивчення міжмолекулярних взаємодій та способів пакування цікаві не тільки з теоретичної, але й з практичної точки зору — при створенні провідних, надпровідних та магнітних матеріалів.

7. Використання результатів роботи.

Теоретичні та практичні результати дисертаційних досліджень реалізовані у проекті NATO Science for piece №985481: «Селективний квантовий сенсор для виявлення хімічних, біологічних, радіологічних, ядерних речовин у газових і рідких середовищах», та впроваджені в навчально-методичні комплекси дисциплін, що викладаються на хімічному факультеті «Наукові основи отримання неорганічних речовин» (магістерська програма) та «Сучасні функціональні матеріали для прикладної хімії» (дисципліна з програми підготовки докторів філософії з хімії).

8. Повнота викладу матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації.

Основні наукові результати дисертації опубліковано в 6 фахових наукових працях, ці наукові видання входять до міжнародних баз Scopus та Web of Science, 7 праць, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях держав, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

- (1) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Chudak, D. M.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Starodub, V. A.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure, and Properties of a New Bifunctional Radical Cation Salt with Ferracarborane Anion: (BEDT-TTF)₂[8,8-Cl₂-3,3-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, 65 (9), 2195–2201. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1567-9>. (видання входять до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем удосконалено методику синтезу катіон-радикальної солі, та взято участь у обговоренні результатів та оформленям статті спільно із співавторами.*
- (2) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Alexandrov, G. G.; Chudak, D. M.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Dyachenko, O. A. First Hybrid Radical-Cation Salts with Halogen Substituted Iron Bis(Dicarbollide) Anions – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 849–850, 261–267.

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.010>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). Здобувачем здійснено оптимізацію умов синтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, досліджено провідні та магнітні властивості координаційних сполук, взято участь у написанні та підготовці статті до друку.

- (3) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Komissarova, E. A.; Kosenko, I. D.; Kravchenko, A. V.; Shilova, I. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G.; Sivaev, I. B.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Molecular Conductors of BPDT-TTF with Metallocarborane Anions: (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] and (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *867*, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.050>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). Здобувачем синтезовано катіон-радикальні солі, досліджено будову провідного шару кінцевих сполук, взято участь у обговоренні результатів та оформленні статті спільно із співавторами.
- (4) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Radical Cation Salts Based on Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) with Metallocarborane Anions: Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *930*. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121592>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). Здобувачем здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.
- (5) Stogniy, M. Y.; Filippov, O. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kazheva, O. N.; Shilov, G. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Chudak, D. M.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A. Synthesis and Study of: C-Substituted Methylthio Derivatives of Cobalt Bis(Dicarbollide). *RSC Adv.* **2020**, *10* (5), 2887–2896. <https://doi.org/10.1039/c9ra08551c>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). Здобувачем здійснено синтез та дослідження кристалічної будови катіон-радикальних солей, зроблено огляд наукової літератури, взято участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку.
- (6) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kosenko, I. D.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Bregadze, V. I.; Sivaev, I. B. First EOTT and BPDT-TTF Based Molecular Conductors with [8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ Anion –

Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 949. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121956>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). Здобувачем модернізовано методики електросинтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

- (7) Chudak, D.; Kravchenko, A. Synthesis, Structure and Properties of the Halogen Substituted Bis(Dicarbolides) of Irons. In *11 International conference "Electronic processes in organic and inorganic materials"*; Ivano-Frankivsk, 2018; p 155. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (8) Кажева, О.; Шляпкина, Ю.; Чудак, Д. Структура Нових Катион-Радикальних Солей (КРС) ВРДТ с Анионами Метал-Локарборанов. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 87. Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (9) Кравченко, А.; Чудак, Д.; Стародуб, В. Електросинтез Проводящих Катион-Радикальних Солей (КРС) Производных Фульвалена Со Сложными Металлоанионами. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 81. Здобувачем, здійснено синтез сполук.
- (10) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Новые Проводящие Катион-Радикальные Соли (КРС) Дибензтетрагифульва-Лена (ДВТТФ) с Дикарболлид-Анионами. In *XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2019»*; Харків, 2019; p 42. Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (11) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Нові Провідні Катіон-Радикальні Солі (КРС) На Основі Похідних Тетрагифуль-Валену з Біс(Дикарболідами) Перехідних Металів. In *XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problem"*; Kiev, 2019; p 87. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено тези доповіді.
- (12) Чудак, Д.; Шляпкина, Ю. Катіон-Радикальні Солі ЕОТТ Та ВРДТ з Парамагнітними Аніонами Дихлор-Дикарболідів Феруму. In *XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2021»*; Харків, 2021; p 22. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено

повідомлення і тези доповіді.

(13) Шляпкіна, Ю.; Чудак, Д. Синтез, Структура Та Провідні Властивості Нових Катіон-Радикальних Солей (КРС) Тетраметилтетрахалькогенофульваленів. In XVIII наукова конференція «Львівські Хімічні Читання -2021»; Львів, 2021; р 354. Здобувачем, здійснено планування експерименту, синтез методом анодного окиснення катіон-радикальних солей, аналіз отриманих кристалографічних даних, підготовлено повідомлення і тези доповіді.

Результати дисертаційної роботи повністю відображено в публікаціях.

На підставі вивчення тексту дисертації здобувача, наукових праць здобувача та Протоколу контролю оригінальності (перевірку наявності текстових запозичень виконано в антиплагіатній інтернет-системі StrikePlagiarism.com) встановлено, що дисертаційна робота виконана самостійно, текст дисертації не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності.

9. Апробація матеріалів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи були представлені, доповідались та обговорювались на: *6 міжнародних наукових конференціях, проведених в Україні*: 11 International conference “Electronic processes in organic and inorganic materials”, (2018, м. Івано-Франківськ); XX Українська конференція з неорганічної хімії, (2018 р., м. Дніпро); XI та XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2019 та 2021», (м. Харків, 2019 р., 2021 р.); XX International Conference for Students and PhD Students “Modern Chemistry Problem (м. Київ, 2019 р.); XVIII наукова конференція «Львівські Хімічні Читання 2021», (м. Львів, 2021 р.).

10. Оцінка мови та стилю дисертації.

Дисертація є цілісною роботою, написаною науковим стилем мовлення з коректним застосуванням сучасної наукової термінології. Стыль викладення матеріалів дисертації є доступним для сприйняття. Результати досліджень викладені логічно й послідовно. Зміст, структура, оформлення дисертації та кількість публікацій відповідають вимогам «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 р. № 167 зі змінами), наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій».

11. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

За своїм фаховим спрямуванням, науковою новизною і практичною значимістю дисертаційна робота Чудака Д.М. відповідає спеціальності 102 –

Хімія. Здобувачем повністю виконано освітню та наукову складову освітньо-наукового рівня вищої освіти.

12. Рекомендація дисертації до захисту.

Дисертаційна робота Чудака Дениса Михайловича «Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами» відповідає вимогам, передбаченим пунктом 10 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 р. № 167 зі змінами).

Враховуючи високий рівень виконаних досліджень, актуальність теми роботи, наукову новизну результатів та їх наукове і практичне значення, рішення фахового семінару кафедри прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, проведеного 28.09.2021 р., дисертація Чудака Д. М. «Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами» рекомендується до захисту в спеціалізованій вченій раді для здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія з галузі знань 10 – Природничі науки.

Рецензент

проф. кафедри хімічного матеріалознавства
хімічного факультету
Харківського національного університету імені
В. Н. Каразіна, д.х.н.

Володимир ІВАНОВ

Рецензент

доц. кафедри прикладної хімії
хімічного факультету
Харківського національного університету імені
В. Н. Каразіна, к.х.н.

Світлана ВІТУШКІНА

