

**РІШЕННЯ**  
**разової спеціалізованої вченої ради про присудження ступеня доктора**  
**філософії**

Здобувачка ступеня доктора філософії Юлія Курасова, 1997 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 2020 році Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара за спеціальністю 102 Хімія, виконала акредитовану освітньо-наукову програму Хімія

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро від "08" липня 2024 року №635с у складі:

Голова разової ради – Віталій Пальчиков, д-р хім. наук, проф., в.о. директора НДІ хімії та геології, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара.

Рецензенти - Андрій Вишнікін, д-р хім. наук, проф., професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Катерина Плясовська, канд. хім. наук, доц., доцент кафедри фізичної, органічної і неорганічної хімії, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Офіційні опоненти - Юрій Сливка, д-р хім. наук, старший дослідник, доцент кафедри неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка

Андрій Токар, канд. хім. наук, доц., доцент кафедри хімії, Дніпровський державний аграрно-економічний університет

на засіданні "31" серпня 2024 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки Юлії Курасовій на підставі публічного захисту дисертації "Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз" за спеціальністю 102 Хімія.

Дисертацію виконано у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара, Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро.

Науковий керівник Полонський Володимир Анатолійович, кандидат хімічних наук, доцент, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису

Здобувач має 23 публікації, серед яких 3 статті, які входять до наукометричної бази даних Scopus стаття у фаховій колективній монографії:



1. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of  $\text{Cu}^+$  with acrylic, maleic and fumaric acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyuy // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 4. – P. 530–536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280>

2. Quantum chemical modeling of  $\text{Cu}^{2+}$  acidochlorocomplexes containing anions of organic acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyuy, Y.S. Osokin // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 1. – P. 44–51. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.253575>

3. Electrochemical synthesis and spectrophotometric determination of maleinate complexes of  $\text{Cu}^+$  / **Y. D. Kurasova**, V. A. Polonskyuy, V. F. Vargalyuk, Y.S. Osokin, O.V. Saievych // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32, No. 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.294751>

4. Курасова Ю. Д. Моделювання реакцій утворення малеїнатних ацидоаквахлорокомплексів купруму(I) за участі  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / За загальною ред. А. І. Вовка – Київ:Інтерсервіс. – 2023. – С. 61–65.

У дискусії взяли участь голова, рецензенти, офіційні опоненти та висловили зауваження:

Пальчиков Віталій Олександрович, доктор хімічних наук, професор (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, в.о. директора НДІ хімії та геології):

Зауважень немає

Вишнікін Андрій Борисович, д-р хім. наук, проф., професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара:

Зауваження щодо змісту та оформлення роботи:

1. Чому змішані хлоридно-карбоксилатні були комплекси вибрані як головний об'єкт дослідження, хоча карбоксилатні комплекси є теж стабільними, стійкими та дослідженими в літературі?

2. Незрозуміло, навіщо було об'єднувати дослідження і сполук  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Cu(I)}$ . Також досліджувалися і просто хлоридні комплекси  $\text{Cu(II)}$ . Це значно збільшило об'єм роботи.

3. Є сумніви в правильності підходу спочатку оптимізувати структуру ліганду, а потім комплексу. Зрозуміло, що в комплексі структура ліганду докорінно змінюється.

4. Хоча розраховувалися коливальні спектри, вони не порівнювалися ані з отриманими даними автором, ані з літературними даними. Для інтерпретації ІЧ спектрів був би бажаний синтез комплексів у твердому вигляді. Чому такий синтез не був виконаний?

5. Найстабільнішими виявилися комплекси  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$  та  $[\text{Cu}^+\text{H}_2\text{OCl}]$ , в яких к.ч. купруму 5 і 2 відповідно. Наскільки це відповідає уявленням щодо стабільної



внутрішньої координаційної сфери таких комплексів. Адже відомо, що типове к.ч. складає 6 і 4 відповідно.

6. В таблиці 3.3 разом зі сполуками, які можуть існувати, розглядаються і ті, існування яких важко припустити? Якою є логіка у виборі таких структур?

Плясовська Катерина Андріївна, канд. хім. наук, доц., доцент кафедри фізичної, органічної і неорганічної хімії, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара:

Має місце певна кількість одруків та дрібних недбалостей у оформленні тексту, рисунків та літератури; також більше чверті списку літератури займають роботи дисертантки та її наукового керівника, але це не впливає на науково-практичну значущість дисертації. Під час опрацювання даного матеріалу виникли наступні питання, які б хотілося обговорити під час дискусії:

- Наскільки коректно переносити висновки, зроблені щодо ацидоаквахлорокомплексів міді (II) на аналогічні для міді (I), адже їх електронні конфігурації дуже різні?

- У розрахунках ефективного заряду на атомах міді у кластерних сполуках з хлором та змінною кількістю молекул води використані підходи Малікена та Вейнгольда. Який саме підхід може бути рекомендований для подальших обчислень?

- Чи може вплинути випаровування води за умови підвищення температури електроліту (до 60-80°C, с. 94-95) на склад отримуваних комплексів одновалентної міді за умови тривалого електролізу?

Сливка Юрій Іванович, д-р хім. наук, старший дослідник, доцент кафедри неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка:

Однак, при детальному ознайомленні з дисертаційною роботою можна сформулювати наступні зауваження та побажання:

1. На сторінці 49 дисертації вказано, що "Приєднання першої молекули води супроводжується найбільшим енергетичним ефектом і для комплексу  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{C})]^+$  та  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+$  становить -157,88 та -116,24 кДж/моль, відповідно.". Тут, очевидно, зроблено помилку у формулі другої сполуки і мова йде про комплекси із різним ступенем окиснення купруму ( $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cu}^+$ ).

2. Було б добре порівняти довжини зв'язків  $\text{Cu}^+ \cdots \text{Cu}^+$  металофільної взаємодії, ідентифікованої у розрахованих кластерах типу  $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$  та безводних кластерах  $[\text{Cu}_2^+(\text{Cl})_2]$  із аналогічними купрофільними взаємодіями у відомих в літературі кристалічних кластерних координаційних сполуках і, таким чином, виявити певні відмінності у впливі різних лігандів та кристалічного упакування на ефективність цих взаємодій.

3. Оскільки утворення комплексу  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{biHM}^-)(\text{Cl}^-)]$  з бідентатною координацією органічного аніону, згідно результатів квантово-хімічного моделювання, є енергетично не вигідним, то чи розглядалась модель біядерного комплексу з містковою функцією  $\text{HM}^-$ ?



4. Цікаво, як поява внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку сприяє зменшенню  $E_b(\text{Cu-C})$  в малеїнатних комплексах. Чи робилась оцінка ефективності цього водневого зв'язку? Також було б доцільно розглянути можливість існування у розчині моделі  $\pi$ -комплексу  $\text{Cu(I)}$  з аніоном  $\text{HM}^-$ , в якій, подібно до рентгеноструктурно-вивченого комплексу (Р.У. Zavalii, М.О. Mys'kiv, Е.І. Gladyshevskiy, Kristallografiya, 1985, 30, 688, запис у Кембриджській базі структурних даних - DUEMID), гідромалеїнат-аніон  $\pi$ -координований до  $\text{Cu(I)}$ , а атом Н карбоксильної групи  $-\text{COOH}$  утворює внутрішньомолекулярний водневий зв'язок  $-\text{COOH} \cdots \text{OOC}-$ .

5. Викликає здивування значна асиметрія відстаней  $\text{Cu-C}$  (2,12 та 2,26 Å)  $\pi$ -зв'язку у депротонованих  $\pi, \sigma$ -комплексах  $[\text{Cu}_2(\text{Cl}^-)_2(\text{HM}^-)_2]$  та  $[\text{Cu}_2(\text{Cl}^-)_2(\text{M}^{2-})_2]$  (рис. 3.17). Як в такому випадку трактувати  $\pi$ -взаємодію  $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$ ?

6. У роботі проведено електрохімічний синтез та спектрофотометричне дослідження малеїнатних комплексів  $\text{Cu}^+$ . Незрозуміло, чому не проводились аналогічні дослідження для акрилатних та фумаратних  $\pi$ -комплексів, представлених у дисертаційній роботі, адже порівнюючи  $E_b(\text{Cu}-(\text{C}=\text{C}))$   $\pi$ -комплексів (табл. 3.6), ефективність цієї взаємодії у випадку аналогічних фумаратних сполук є вищою.

Зазначені зауваження в цілому не впливають на високу позитивну оцінку роботи, яка є вагомим, дуже змістовним і актуальним завершеним науковим дослідженням.

Токар Андрій Володимирович, канд. хім. наук, доц., доцент кафедри хімії, Дніпровський державний аграрно-економічний університет:

До змісту дисертаційної роботи є наступні зауваження та запитання:

1. У дисертації представлено детальний опис особливостей будови модельних комплексних сполук Купруму з ненасиченими органічними кислотами, у тому числі й з позиції теорій атоми-в-молекулах та натуральних зв'язуючих орбіталей. При цьому одержані розрахункові дані демонструють широке розмаїття типів хімічних зв'язків, які можна виділити та ідентифікувати у досліджуваних структурах. Чи не робились спроби узагальнення отриманих результатів з точки зору пошуку кореляційних залежностей між довжинами зв'язків та їх топологічними параметрами, зокрема електронною густиною у критичних точках, що як правило є експоненційними за своїм характером та можуть слугувати додатковим критерієм ефективності зв'язування у комплексних сполуках? Особливу цікавість у цьому випадку викликають локальні взаємодії типу  $(\text{Cu}-\text{Cu})$  та їх природа.

2. Аналіз поверхонь потенційної енергії досліджуваних систем у більшості випадків зводився до пошуку ізольованих стаціонарних точок, що відповідали мінімумам енергії, тобто найбільш стійким структурам комплексів. При цьому застосовувався критерій відбору структур, що базувався на розрахунку відповідних наборів коливальних частот. Чи не робилися спроби теоретичного обґрунтування реакційних шляхів взаємних перетворень комплексів, тобто пошуку структур перехідних станів, що демонстрували б можливість таких переходів, принаймні для комплексних систем ізомерного складу, якщо такі було локалізовано на відповідних поверхнях потенційної енергії?



3. Для ідентифікації окремих комплексів було використано різницю величин  $\lambda$  поглинання квантів електромагнітного випромінювання  $\pi$ - та  $\sigma$ -зв'язками іонів  $\text{Cu}^+$ . При цьому абсолютні значення теоретичних та експериментальних довжин хвиль не можуть ідеально співпадати за наявності неминучої системної похибки, що виникає під час здійснення квантово-хімічних розрахунків, тоді як при використанні  $\Delta\lambda$  системна похибка ліквідується. А чи існують інші підходи щодо узгодження наявних теоретичних та експериментальних даних у електронній спектроскопії, зокрема за рахунок застосування так званих масштабуючих або інших множників, як це зазвичай відбувається при аналізі коливальних спектрів? Чи корелюють одержані результати розрахунків в УФ- та видимому діапазоні довжин хвиль із даними проведених фотометричних визначень?

Вищенаведені положення мають дискусійний характер та жодним чином не впливають на належний рівень дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Спірність окремих положень притаманна будь-якій творчій роботі, зокрема й науковій. Тому автору пропонується у подальшому здійснити творчий пошук науково аргументованих відповідей на поставлені запитання щодо спірних положень даної роботи. Висловлені зауваження не стосуються основного змісту дисертації, не ставлять під сумнів наукову новизну, теоретичну та практичну цінність роботи, особистий внесок автора, ґрунтовну методологічну базу, глибину та об'єктивність проведеного теоретичного аналізу, достовірність отриманих результатів.

Результати відкритого голосування:

"За" 5 членів ради,  
"Проти" 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Юлії Курасовій ступінь доктора філософії з галузі знань 10 природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої  
вченої ради

МП



  
(підпис)

Віталій ПАЛЬЧИКОВ