

## **РЕЦЕНЗІЯ**

на дисертаційну роботу Курасової Юлії Денисівни «Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 Хімія

### **Актуальність теми роботи**

Аналіз літератури вказує, що в останні роки значно зростає кількість робіт, які присвячені квантово-хімічним розрахункам аквакомплексів іонів металів та їх комплексних сполук з простими лігандами. Наразі сучасні можливості квантово-хімічних методів та комп'ютерних систем дозволяють достатньо точно розраховувати важливі характеристики та структуру частинок, які існують у вакуумі або у водних розчинах. Таким чином, стає досяжною інформація, яка не може бути отримана експериментальними методами, але є дуже важливою для інтерпретації отриманих експериментально результатів. Також треба сказати, що сполуки одновалентної міді важливі у багатьох сферах, таких як використання при виробленні літій-іонних батарей, матеріали для створення надпровідників, які працюють при кімнатній температурі, модель для розуміння взаємодії Cu(I) з олефіновими фрагментами рослин, каталіз.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дослідження виконані на кафедрі фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Електродні реакції  $\pi$ -комплексів 3d-металів» (2019-2021 р.р. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 р.р. № 0122U001464).

### **Новизна дослідження та одержаних результатів**

В роботі вперше отримані дані щодо структури, енергетики утворення та приєднання молекул води або хлорид-іонів для ряду комплексних сполук одно- та двовалентної міді, в тому числі це аквакомплекси, хлоридні комплекси та

комплекси з дикарбоновими ненасиченими кислотами. Розроблено методику електрохімічного синтезу у розчині комплексу малеїнової кислоти з купрумом(І).

### **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків можуть бути корисні для подальшого розвитку теорії утворення аква-, хлоридних, та комплексів іонів металів з карбоновими кислотами.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність і новизна.**

Отримані дані квантово-хімічних розрахунків щодо структури комплексних сполук, енергетики взаємодій загалом не протирічать наявним теоретичним уявленням та отриманим у інших роботах результатам. Наведені в роботі висновки є обґрунтованими та відповідають результатам описаних досліджень.

### **Структура і зміст дисертації**

До структури дисертації входять анотації українською та англійською мовами, зміст, перелік умовних позначень, вступ, літературний огляд (розділ 1), методика проведення експериментальних та розрахункових досліджень (розділ 2), два розділи з квантово-хімічного моделювання ацидоаквакомплексів купруму, електрохімічного синтезу та спектрофотометричного дослідження (розділи 3 та 4), основних висновків, списку використаної літератури і додатків. Роботу представлено на 123 сторінках машинописного тексту, перелік посилань містить 117 найменувань.

Розділ 1 включає літературний огляд, присвячений квантово-хімічному моделюванню комплексів купруму(І). Особлива увага була прикута сполукам купруму(І), в яких було доказано присутність  $\pi$ -зв'язку. Головну увагу в огляді приділено аквакомплексам купруму, галогеновмісним комплексам купруму(І), а також комплексам купруму(І) з карбоновими кислотами, головним чином ненасиченими дикарбоновими кислотами.

В другому розділі наведені дані щодо використаних квантово-хімічних методів, методик проведення електрохімічних досліджень.

Третій розділ присвячений квантово-хімічному моделюванню хлоридних аквакомплексів купруму(II) та встановленню структури деяких з цих комплексів. Показано, які енергетичні ефекти супроводжують приєднання іонів хлору або молекул води до аквахлорокомплексів купруму(II). У відповідності з літературними даними (Xia F.-F., Yi H.-B., Zeng D. Hydrates of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CuCl}^+$  in Dilute Aqueous Solution: A Density Functional Theory and Polarized Continuum Model Investigation. J. Phys. Chem A 114 (2010) 8406-8416) домінуючим у водній фазі є пентакоординований іон структури  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Велику увагу далі було приділено питанням розрахунку енергії утворення аквахлорокомплексів купруму(II) з карбоновими кислотами, головним чином дикарбоновими, такими як малеїнова, фумарова, акрилова. З цими ж кислотами було вивчено енергетику взаємодії купруму(I). Показано можливість утворення  $\pi$ -зв'язку. Знайдені закономірності утворення зв'язків Cu-Cl та Cu-L (де L – це молекула карбонової кислоти), вплив приєднання молекул води у внутрішній координаційній сфері комплексів.

У четвертому розділі представлені результати електрохімічного синтезу та спектрофотометричного дослідження малеїнатних комплексів одновалентного купруму. При електрохімічному синтезі використано окислення металеві міді. Оптимізовані умови синтезу. Утворення комплексів купруму(I) підтверджується характерними спектрами та жовтим кольором цих комплексів.

### **Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях**

Результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано у 23 наукових працях, із них 3 статті у наукових журналах, що входять до баз даних Scopus та Web of Science, стаття у фаховій колективній монографії, та 19 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

### **Завершеність дисертаційної роботи та зауваження щодо її змісту та оформлення**

Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, виконана на високому науковому рівні.

### **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?

**Дані про відсутність текстових запозичень та порушень академічної доброчесності (академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації).**

За результатами тестування оригінального авторського тексту дисертаційної роботи не було виявлено ознак академічного плагіату, фабрикації та фальсифікації. Текст наданих матеріалів дисертації є оригінальним.

### **Загальний висновок**

Розглянувши дисертаційну роботу **Курасової Юлії Денисівни** на тему «Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз», та наукові публікації за темою

дослідження, вважаю, що дана дисертаційна робота за своєю актуальністю, значним обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних результатів, обґрунтованістю висновків, практичним значенням та оформленням є самостійною, завершеною науковою працею, характеризується задовільною науковою новизною та практичною значущістю. Дисертаційна робота **Курасової Юлії Денисівни** цілком відповідає вимогам наступних документів: «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 та Постанови Кабінету Міністрів України № 502 від 19 травня 2023 року «Про внесення змін до деяких постанов Кабінету Міністрів України з питань підготовки та атестації здобувачів наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки, за спеціальністю 102. Хімія.

#### **Офіційний рецензент**

професор кафедри аналітичної хімії  
та хімічної технології Дніпровського  
національного університету

імені Олеся Гончара, д-р. хім. наук



Андрій ВИШНІКІН

Підпис проф. Вишнікіна А.Б. засвідчую,

Проректор з наукової роботи ДНУ ім. О. Гончара



Олег МАРЕНКОВ