

Рецензія

на дисертаційну роботу Курасової Юлії Денисівни на здобуття ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки, за спеціальністю 102 Хімія
РЕАКЦІЇ ХЛОРВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ З НЕНАСИЧЕНИМИ
ОРГАНІЧНИМИ КИСЛОТАМИ. КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Актуальність теми дисертаційної роботи

Комплексні сполуки міді завдяки своїй різноплановій біоактивності знаходять широке застосування як протисудомні, протизапальні, протигрибкові та антибактеріальні засоби, у виробництві літій-іонних батарей та створенні надпровідникових матеріалів. Серед них виділяється група комплексів з органічними кислотами та їх похідними. Проте висока лабільність ацидокомплексів міді обмежує їхнє використання у середовищах, що допускають контакт з водою. Для вирішення цієї проблеми пропонується додавати до ацидокомплексів міді аніони хлору, які завдяки своїй полідентатності можуть формувати стійкі поліядерні структури. Однак слід враховувати, що при синтезі гетеролігандних комплексних сполук типу $[Cu(L_1)(L_2)]$ є висока ймовірність утворення суміші більш простих форм $[Cu(L_1)]$ та $[Cu(L_2)]$ через негативну взаємодію різних лігандів у межах однієї координаційної сфери. Актуальність роботи полягає в теоретичному моделюванні комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів Cu^{2+} , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів – прекурсорів для сполук Cu^+ . Розглянуті як депротоновані, так і молекулярні форми ряду ненасичених органічних кислот. Також є актуальною практична перевірка окремих теоретичних висновків роботи.

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 π -комплексів 3d-металів» (2019-2021 р.р. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості»

(2022–2024 р.р. № 0122U001464).

Структура та зміст дисертації

Дисертація Ю.Д. Курасової поділена на чотири розділи.

У першому наведений огляд більш ніж 100 літературних джерел за темою дослідження, розглянуті квантово-хімічні методи моделювання комплексних сполук міді, їх переваги та недоліки; порівняні різні способи синтезу комплексів міді змішаного складу. Також приділена увага конкретно π -комплексам Cu та їх електрохімічному отриманню. Серед літературних джерел багато розробок кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ імені Олеся Гончара, а також статті українських та зарубіжних науковців, у тому числі опублікованих у журналах з високим імпакт-фактором.

Другий розділ містить досить детальний опис методів та матеріалів досліджень – практичних та теоретичних (квантово-хімічних розрахунків).

Третій розділ є основним та присвячений безпосередньо квантово-хімічному моделюванню хлоридних π -ацидоаквакомплексів з малеїною кислотою. Встановлено, що безводні хлоридні комплекси з ненасиченими органічними кислотами мають найкращі енергетичні характеристики. Додавання води до $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$ робить процес термодинамічно вигідним за рахунок переходу від σ - до π -зв'язування. Порівняльний аналіз показав, що перехід до аніонної форми органічних кислот погіршує енергетику зв'язків.

Аналіз електронної будови аквакомплексів Cu^{2+} з аніонами органічних кислот та хлорид-іонами показав існування двох кореляційних залежностей pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна залежність для аніонів одноосновних кислот, інша – для двоосновних кислот. Вперше визначено значення pK для акрилатних комплексів Cu^{2+} , яке дорівнює 1,778.

Була оцінена зміна ефективного заряду іонів Cu^{2+} в комплексах $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$, порівняна електронодонорність лігандів та встановлено, що у полілігандних комплексах аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам. Введення Cl^- -аніонів у внутрішню координаційну сферу призводить до послаблення зв'язків

$\text{Cu}^{2+}\text{--L}$. Ступінь зменшення енергії зв'язування залежить від природи органічної кислоти, з найбільшими змінами у ненасичених структурах. Це створює сприятливі умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів Cu^{2+} .

Це полегшує опанування матеріалу роботи, як і графічна подача результатів досліджень. Текст акуратно оформлений, добре вчитаний.

Четвертий розділ – експериментальний. У ньому досліджені електронні спектри π -комплексів міді з малеїною кислотою. Визначені оптимальні умови для електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ , що забезпечують майже 100%-вий вихід продукту. Аналіз спектрів поглинання показав, що отриманий продукт у водному розчині має склад $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$. Ідентифікація комплексу здійснювалася за різницею довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку Cu^+ з вінільним фрагментом (400 нм) та σ -зв'язку Cu^+ з карбоксильною групою (300 нм). Запропоновано метод кількісного аналізу малеїнатних π -комплексів Cu^+ на основі спектрофотометричних даних за 360 нм.

Матеріал дисертації унаочнений за допомогою 55 рисунків.

Новизна та практичне значення

У представленій роботі вперше: виявлено закономірності впливу σ - та π -лігандів на електронну будову і термодинамічні характеристики ацидоаквахлорокомплексів Cu^+ ; розраховано енергетику заміщення молекул води на аніони хлору в ацидоаквакомплексах Cu^{2+} ; визначено значення pK для монозаміщеного акрилатного аквакомплексу Cu^{2+} ; запропоновано використовувати різницю довжин хвиль поглинання світла між π -зв'язком Cu^+ з sp^2 -гібридним атомом карбону вінільного фрагмента органічної кислоти і σ -зв'язком Cu^+ з іонізованою карбоксильною групою як діагностичний критерій для ідентифікації природи комплексу.

Результати виконаних дисертантом квантово-хімічних розрахунків можуть бути використані в ході подальшого розвитку сучасної неорганічної хімії. Визначені в результаті проведених досліджень оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ мають практичне значення для отримання антимікробних препаратів на основі сполук міді. Значний практичний інтерес

також викликає запропонована спектрофотометрична методика визначення природи змішаних σ - та π -комплексів та їх вмісту в робочому розчині.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати досліджень за темою даної дисертаційної роботи опубліковані у трьох статтях (журнал індексується в наукометричних базах Scopus, Web of Science), главі фахової монографії. Результати дисертаційної роботи також апробовані на 19 міжнародних, всеукраїнських та регіональних конференціях, що може свідчити про високий рівень повноти їх викладу в опублікованих працях.

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

Дана дисертаційна робота носить теоретичний характер, що видно з назви та мети роботи. Ретельна робота з квантово-хімічними розрахунками, їх інтерпретуванням, зіставленням зі спланованими згідно з запропонованою теорією експериментами дає можливість говорити про наукову обґрунтованість та достовірність отриманих результатів.

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

За результатами перевірки на плагіат дисертаційної роботи Ю.Д. Курасової (середовище StrikePlagiarism) ознак недоброчесності не виявлено. КУ даного тексту цілком відповідає нормам для подібних робіт.

Завершеність дисертаційної роботи та зауваження щодо її змісту та оформлення

Дисертаційна робота Ю.Д. Курасової є завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні.

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 Вейнхольда. Який саме підхід може бути рекомендований для подальших обчислень?

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

Висновок

Дисертаційна робота Юлії Денисівни Курасової за актуальністю, методичним підходом її виконання, системністю та складністю, науковою новизною, обґрунтованими результатами дослідження, науковим та практичним значенням та оприлюдненням отриманих результатів в наукових працях відповідає вимогам *Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії від 12 січня 2022 р № 44 та «Про внесення змін до деяких постанов Кабінету Міністрів України з питань підготовки та атестації здобувачів наукових ступенів», затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 19 травня 2023 року № 502*, а її автор заслуговує на присудження звання доктора філософії у галузі знань «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензент:

Доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії, канд. хім. наук, доц.

Катерина ПЛЯСОВСЬКА

Підпис доц. Плясовської К.А. засвідчую:

Проректор з наукової роботи
Дніпровського національного університету
імені Олеся Гончара
канд. біол. наук, доцент



Олег МАРЕНКОВ