

Голові разової спеціалізованої вченої  
ради у Дніпровському національному  
університеті імені Олеся Гончара  
доктору хімічних наук, професору  
Віталію ПАЛЬЧИКОВУ

## ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, доцента кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету імені Івана Франка

Сливки Юрія Івановича

на дисертаційну роботу **Курасової Юлії Денисівни**

на тему “Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними  
кислотами. Квантово-хімічний аналіз”,

подану у разову спеціалізовану вену раду Дніпровському національному університеті  
імені Олеся Гончара на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань  
10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

### **1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузовими науковими програмами.**

Актуальність вивчення комплексоутворення солей купруму з ненасиченими органічними кислотами обумовлена сучасними тенденціями в дослідженнях координаційних сполук *3d*-металів та широким спектром їх можливого практичного використання. Так, зокрема, комплекси купруму знайшли важливе застосування в каталізі багатьох органічних реакцій, проявляють високу протиракову та антимікробну активність, володіють фотолюмінесцентною та ефективною нелінійно-оптичною активністю, що є вирішальним для низки галузей, зокрема і військового оборонно-промислового комплексу. Розробка нових неорганічно-органічних гібридних матеріалів шляхом дизайну специфічних лігандів, здатних ефективно координуватись до центрального атома та забезпечувати добре делокалізовану  $\pi$ -кон'юговану електронну систему, є вирішальними для подальшого їх застосування. В цьому контексті органічні ліганди, що містять ненасичені зв'язки і здатні до утворення направленої взаємодії  $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$  заслуговують особливої уваги, оскільки добре конкурують за місце у координаційному оточення ц.а. з іншими електронодонорними групами, які присутні в ліганді чи групами від співлігандів та аніонів та визначають специфічні умови співкоординацій усіх лігандів. Для визначення цих умов та встановлення оптимальних шляхів синтезу координаційних сполук такого типу методи квантово-хімічного моделювання, у комбінації із фізико-

хімічними методами дослідження, відіграють дуже важливе значення, адже допомагають не тільки значно скоротити час експериментальних робіт, але й дозволяють одержати з високими виходами речовини із передбачуваними функціональними властивостями. Тому дисертаційна робота Курасової Юлії Денисівни на тему “Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз”, присвяченої дослідженню електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^+$  з ненасиченими органічними кислотами у водному середовищі, з’ясуванню хімічних процесів за участі цих комплексів, визначенню кореляційних залежностей між розрахунковими та експериментальними параметрами для  $\sigma$ -ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з одноосновними та двоосновними карбоновими кислотами, є актуальною.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до програми фундаментальних досліджень МОН України і є складовою частиною досліджень, які виконувались 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) та «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 р.р. № 0122U001464).

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірність та новизна.**

Представлені в дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються експериментальними результатами, достовірність яких забезпечено використанням сучасних методів дослідження: квантово-хімічне моделювання DFT та QTAİM методами (оптимізація структур комплексів; розрахунки енергетики електронних переходів; топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини), електрохімічний синтез та визначення оптимальних параметрів синтезу, спектрофотометричні дослідження.

Усі наукові положення і висновки, які сформульовані в дисертації, базуються на результатах квантово-хімічного моделювання та експериментальних дослідженнях, доведенні форм існування та будови сполук, і логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними.

Отримані дисертанткою результати відповідають критеріям новизни, що стосуються основних етапів роботи: формування стратегії дослідження, вибору об’єктів дослідження, планування експерименту, використання сучасних методів дослідження, проведення математичного моделювання, інтерпретації фізико-хімічних даних щодо встановлення будови сполук і формування висновків. Дисертаційна

робота “Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз” є завершеною науковою працею в області неорганічної хімії і є свідченням дуже високого рівня рецензованої роботи.

Авторкою вперше виявлені закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів  $\text{Cu}^+$ , розрахована енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплексі  $\text{Cu}^{2+}$  аніонами хлору, визначено значення  $pK$  монозаміщеного акрилатного аквакомплексу  $\text{Cu}^{2+}$ , запропоновано в якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу застосовувати різницю довжин хвиль поглинання світла по  $\pi$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з  $sp^2$ -гібридним атомом карбону вінільного фрагмента органічної кислоти та  $\sigma$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з іонізованою карбоксильною групою.

Визначені оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів  $\text{Cu}^+$  можуть мати практичне значення для отримання антимікробних препаратів на основі сполук купруму.

### **3. Загальні дані про структуру дисертації, аналіз її змісту та стилю викладення.**

У рецензованій дисертаційній роботі “Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз” результати дослідження є новими у галузі вивчення купрогалогенідних комплексів. Авторкою виявлені закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів купруму, розрахована енергетика реакцій заміщення молекул води в ацидоаквакомплексах  $\text{Cu}^{2+}$  аніонами хлору, кількісно оцінено антагоністичність сумісної дії  $\sigma$ -лігандів в  $\pi$ -комплексах  $\text{Cu}^+$  та обґрунтовано оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів, які забезпечують практично 100 % вихід за струмом цільового продукту. Дисертаційна робота Курасової Юлії Денисівни викладена на 123 сторінках і складається зі вступу, 4 розділів, висновків та переліку джерел посилання (117 найменувань); містить 55 рисунків, 14 таблиць та 2 додатки.

У *вступі* обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано тему та завдання дослідження, показано наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, викладено відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У *першому розділі* авторкою викладено аналіз літературних відомостей щодо застосування квантово-хімічних методів для моделювання комплексних структур купруму, а також щодо особливостей синтезу та кристалічної структури галогенвмісних  $\pi$ -комплексів купруму(I) з органічними гетероатомними лігандами,

що містять активний до координації ц.а. олефіновий зв'язок  $C=C$ . Аналіз викладено чітко та логічно.

У *другому розділі* дисертаційної роботи описано методики власних експериментальних та розрахункових досліджень та наведено характеристики вихідних речовин.

У *третьому розділі* дисертаційної роботи представлено результати квантово-хімічного моделювання аквахлорокомплексів  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$  та  $Cu^0$  як прекурсорів одержання координаційних сполук із ненасиченими карбоновими кислотами. Було показано, що у водному розчині може утворюватись перехідний (нестійкий) гідратований комплекс  $[Cu(Cl^-)_2(H_2O)]^\ddagger$  з однією молекулою води у внутрішній координаційній сфері. Встановлено, що для всіх кластерів  $[Cu^{+2}(Cl^-)_2(H_2O)_n]$ , де  $n = 0, 2, 4$  у площині  $Cu-Cl-Cu-Cl$  на поверхні електронної густини утворюється два цикли з двома мінімумами електронної густини. Розглянуті термодинамічні характеристики та можливості утворення аквахлорокомплексів  $Cu^{2+}$  з різними карбоновими кислотами, проаналізовано ефективність взаємодії центрального іона із лігандами та енергетику реакцій приєднання молекул води до хлорокомплексів  $Cu^{2+}$ . Показано, що введення  $Cl^-$ -аніонів у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів  $Cu^{2+}$  призводить до закономірного послаблення зв'язків  $Cu^{2+}-L$ . Скориставшись параметрами кореляційної залежності  $pK$  від величини ефективного заряду ц.і. визначено константу стійкості акрилатних комплексів. Представлені результати розрахунків електронної густини та розподілу зарядів для  $\pi$ -ацидоаквахлорокомплексів іонів  $Cu^+$  з акриловою, малеїною та фумаровою кислотами, проаналізовано вплив різних чинників на ефективність взаємодії  $Cu-(C=C)$ . Встановлено, що при входженні молекули води у внутрішню координаційну сферу  $\pi$ -комплексів  $[Cu^+(L)(Cl^-)]$  ефективний заряд іонів  $Cu^+$  стає більш позитивним, що є результатом взаємного послаблення електронодонорності  $Cl^-$  і  $H_2O$ . Розглянуто особливості утворення малеїнатних  $\pi$ -комплексів  $Cu^+$  із структурними одиницями  $\{Cu^+(Cl^-)_2\}$  та  $\{Cu^+_2(Cl^-)_2\}$ .

У *четвертому розділі* представлено аналіз одержаних авторкою експериментальних (видимий–ультрафіолетовий діапазон) та теоретичних електронних спектрів  $\pi$ -комплексів  $Cu^+$  з малеїною кислотою, а також результати визначення оптимальних умов електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів  $Cu^+$ . Спектрофотометрично у поєднанні з квантово-хімічним моделюванням спектрів поглинання електромагнітного випромінювання різноманітними комплексними структурами визначено склад отриманого продукту у водному розчині –  $[Cu^+(H_2O)_3(HM^-)]$ . У якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу обрано різницю довжин хвиль поглинання світла по  $\pi$ -зв'язку  $Cu^+$  з

$sp^2$ -гібридним атомом карбону вінільного фрагмента малеїнат-іона та  $\sigma$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з іонізованою карбоксильною групою.

У *Додатках* наводяться фрагмент структури початкового файлу для квантово-хімічних розрахунків на прикладі оптимізації системи  $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{Cl}^-)]^0$  (у Sublime Text) та геометрична будова хлоридних  $\pi$ -ацидоаквакомплексів купруму з малеїновою кислотою у розрахованих моделях.

Анотація до роботи та опубліковані праці за змістом повністю відповідають дисертаційній роботі.

#### **4. Повнота викладу результатів роботи в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації.**

Основні положення дисертаційної роботи достатньо ґрунтовно висвітлені у 23 друкованих наукових працях, з яких 3 статі у наукових фахових виданнях, які індексуються у науково-метричній базі даних Scopus, тези та матеріали 19 доповідей на міжнародних і регіональних наукових конференціях, а також 1 фахова колективна монографія.

#### **5. Загальна оцінка дисертації та зауваження.**

З метою формування загальної оцінки роботи варто відзначити актуальність досліджуваних проблем, наукову новизну роботи, достовірність і практичне значення одержаних результатів, висновків в дисертації та особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота Курасової Юлії Денисівни не містить принципових недоліків, як в плані змісту, так і структури чи форми подачі матеріалу. Однак, при детальному ознайомленні із 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 комплексів  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]^+$  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  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(^{\text{bi}}\text{HM}^-)(\text{Cl}^-)]$  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  $E_b(\text{Cu}-\text{C})$  в малеїнатних комплексах. Чи робилась оцінка ефективності цього водневого зв'язку? Також було б доцільно розглянути можливість існування у розчині моделі  $\pi$ -комплексу  $\text{Cu}(\text{I})$  з аніоном  $\text{HM}^-$ , в якій, подібно до рентгеноструктурно-вивченого комплексу (P.Yu. Zavalii, M.G. Mys'kiv, E.I. Gladyshevskii, *Kristallografiya*, 1985, 30, 688, запис у Кембриджській базі структурних даних – DEYUID), гідромалеїнат-аніон  $\pi$ -координований до  $\text{Cu}(\text{I})$ , а атом Н карбоксильної групи  $-\text{COOH}$  утворює внутрішномолекулярний водневий зв'язок  $-\text{COOH} \cdots ^-\text{OOC}-$ .
5. Викликає здивування значна асиметрія відстаней  $\text{Cu}-\text{C}$  (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.

## 6. Відсутність порушення академічної доброчесності.

Порушення академічної доброчесності у дисертації та наукових працях, що містять наукові результати дисертації, не виявлено. Усі представлені до захисту результати, які авторка виклала в дисертаційній роботі були отримані нею самостійно та описані в опублікованих роботах.

## 7. Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Курасової Юлії Денисівни на тему “Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз” виконана на високому науковому рівні та відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації” згідно наказу Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року із наступними змінами, внесеними згідно наказу МОН №759 від 31 травня 2019 року. На підставі проведеного аналізу можна зробити висновок, що за своєю актуальністю, значимим обсягом наукових досліджень, науковою новизною, достовірністю одержаних результатів, обґрунтованістю висновків, практичним значенням та оформленням відповідає вимогам “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 № 44 від 12 січня 2022 року, та “про внесення змін до деяких постанов Кабінету міністрів України № 502 від 19 травня 2023 року, а її авторка, Курасова Юлія Денисівна, є кваліфікованим фахівцем і заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

### Опонент

Доктор хімічних наук,  
доцент кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка,  
старший дослідник

Юрій СЛИВКА

29.07.24р.

*Підпис д.х.н., доцента Сливки Ю. підтверджую:*

Вчений секретар  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка, доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА