

Голові разової спеціалізованої
вченої ради у Дніпровському
національному університеті
імені Олеся Гончара
д.х.н., проф. Віталію ПАЛЬЧИКОВУ

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Курасової Юлії Денисівни

***«Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими
органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз»***,

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів 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 σ -ацидоаквакомплексів Cu^{2+} з одноосновними та двохосновними карбоновими кислотами. Варто зазначити, що усі складові частини роботи знаходять своє логічне відображення у її назві та мають тісний взаємозв'язок під час теоретичного аналізу одержаних розрахункових даних.

Актуальність дослідження. Комплексні сполуки міді завдяки своїй різноплановій біоактивності знайшли широке практичне застосування у якості протисудомних, протизапальних, протигрибкових та антибактеріальних препаратів. Серед цих речовин окрему групу складають комплекси з органічними кислотами та їх похідними. Також координаційні сполуки міді використовують при виробленні літій-іонних батарей, та для створення надпровідників матеріалів. Однак висока лабільність ацидокомплексів купруму обмежує можливість практичного використання цих сполук в об'єктах, що допускають контакт із водою. Для вирішення зазначеної проблеми доцільно доповнити ацидокомплекси купруму аніонами хлору, здатними за рахунок своєї полідентатності формувати стійкі поліядерні структури.

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 рр. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 рр. № 0122U001464).

Структура та зміст дисертації. Дисертаційну роботу, яка складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (117 од.), а також двох додатків викладено на 123 сторінках друкованого тексту.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми, зазначено її актуальність, окреслено мету та завдання дослідження, при цьому завдання цілком відповідають положенням, які виносяться на захист, а також загальним висновкам; чітко визначено об'єкт та предмет дослідження, окремо виділено наукову новизну, теоретичне та практичне значення роботи, показано апробацію одержаних результатів та висвітлено загальну структуру проведеного дослідження.

У *першому розділі* проведений аналіз літературних джерел, в результаті якого було розглянуто особливості геометричної будови π -комплексів купруму(I) з ненасиченими органічними лігандами. На основі аналізу зібраної інформації зроблено висновок, що досить велика частина кристалічних π -комплексів Cu^+ з органічними лігандами в своєму складі окрім органічної компоненти включає неорганічну аніонну компоненту як у зовнішній так і у внутрішній координаційній сфері, більшість з котрих є галогенами, зокрема хлорид аніон. Останній, окрім того, що нейтралізує катіонну частину центрального атома та ще, як показано в літературному огляді, здатен утворювати додаткові зв'язки з сусіднім атомом Купруму, і таким чином вибудовуватись в довгі полімерні структури. Тобто, необхідною умовою для утворення стабільних π -комплексів Cu^+ у кристалічному вигляді є одночасна наявність як π -зв'язку (іону Cu^+ з ненасиченим $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом органічного ліганду) так і σ -зв'язку (іону Cu^+ з неорганічним лігандом/кислотним залишком або негативно зарядженою функціональною групою органічного ліганду).

Варто зазначити, що усі складові літературного огляду знаходять взаємозв'язок між собою та логічно пов'язані з подальшим обговоренням результатів досліджень, що підкреслює повноту викладення матеріалу та надає дисертаційній роботі рис завершеності та комплексності.

У *другому розділі* описані використані у роботі теоретичні та експериментальні методи дослідження, хімічні реактиви та умови їх застосування.

До *третього розділу* увійшли результати квантово-хімічного моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів з малеїною кислотою. Для кластерів загального складу $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$ (де L – одноосновні та двоосновні карбонові кислоти в молекулярній та депротонованій формах) були показані закономірності сумісної дії σ - та π -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів Cu^+ . В результаті порівняльного аналізу π -комплексів $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$ показано, що перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної в усіх випадках погіршує як енергетику σ -зв'язків Cu^+ з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетику π -зв'язків. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії σ -лігандів в π -комплексах $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$. Встановлено, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на 86 %, а молекули води зменшують електронодонорність Cl – на 35 %. На підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів Cu^{2+} , що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, було встановлено, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплексів Cu^{2+} від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. З використанням параметрів відповідної pK, $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ -залежності та результатів розрахунку $Z^*(\text{Cu}^{2+})$ визначено значення pK для акрилатних комплексів Cu^{2+} , що дорівнює 1,778, відомості про яку у літературі відсутні.

У *четвертому розділі* наводяться результати експериментальних (видимий – ультрафіолетовий діапазон) та теоретичних електронних спектрів π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою. Показано оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ , які забезпечують практично 100% вихід за струмом цільового продукту, а саме потенціостатичний режим, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння, концентрація малеїнової кислоти 0,1 моль/л, (pH = 2), $t^\circ = 60^\circ \text{C}$. Спектрофотометрично у поєднанні з квантово-хімічним моделюванням спектрів поглинання електромагнітного випромінювання різноманітними комплексними структурами визначено склад отриманого продукту у водному розчині – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$. У якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу обрано різницю довжин хвиль поглинання світла по π -зв'язку Cu^+ з sp^2 -гібридним атомом Карбону вінільного фрагмента малеїнат-іона (область 400 нм) та σ -зв'язку Cu^+ з іонізованою карбоксильною групою (область 300 нм). Для кількісного аналізу робочого розчину на вміст малеїнатних π -комплексів Cu^+ запропоновано використовувати A, C-залежність при 360 нм.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувачки відсутні ознаки порушення академічної доброчесності. До кожної наукової праці, що входить до списку публікацій здобувачки за темою дисертації, наведено детальну інформацію щодо її особистого внеску.

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних розрахункових даних з використанням сучасних методів і прийомів квантової хімії, які проходили апробацію під час доповідей на конференціях різного рівня та публікацій у рецензованих фахових наукових виданнях. Висновки до кожної логічно завершеної частини дисертаційної роботи, що викладені у межах загальних висновків, є науковими, відображають зміст кожного розділу та дисертаційної роботи в цілому, є обґрунтованими на основі одержаних розрахункових даних та відомих теоретичних й експериментальних уявлень.

Наукова новизна представленої роботи полягає у тому, що:

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

Щодо теоретичної та практичної значущості одержаних результатів, варто особливо відмітити наступне:

Результати виконаних квантово-хімічних розрахунків можуть бути використані для подальшого розвитку сучасної неорганічної хімії. Визначені оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu^+ , що мають практичне значення для отримання антимікробних препаратів на основі сполук Купруму. Запропонована спектрофотометрична методика визначення природи змішаних σ - та π -комплексів та їх вмісту в робочому розчині.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях обумовлюється активною апробацією результатів дисертаційного дослідження у наукових публікаціях Курасової Ю.Д., зокрема у фаховому науковому виданні України категорії А (*Journal of Chemistry and Technologies*), що включене до міжнародної наукометричної бази даних Scopus (загалом 3 статті, квартиль Q4), фаховій колективній монографії (1 розділ), а також в опублікованих тезах доповідей дисертантки (19 доповідей) на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях. Наукові здобутки авторки підтверджуються та повною мірою відображаються в її наукових публікаціях.

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 (Cu–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 λ поглинання квантів електромагнітного випромінювання π - та σ -зв'язками іонів 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.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Дисертація Курасової Юлії Денисівни на тему: *«Реакції хлорвмісних комплексів купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз»* є самостійною, комплексною, завершеною працею, що містить нові науково обґрунтовані результати проведених теоретичних та експериментальних досліджень, які розв'язують поставлені наукові завдання. Тому, за актуальністю, ступенем новизни, обґрунтованістю і достовірністю, науковою і практичною значущістю отриманих результатів, повнотою їх викладення в опублікованих дисертанткою наукових працях, а також за оформленням дисертація цілком відповідає вимогам, які встановлені у 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 р. № 44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21 березня 2022 р. № 341, і які висуваються до дисертацій доктора філософії.

Курасова Юлія Денисівна як авторка цієї дисертації заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

доцент кафедри хімії
Дніпровського державного
аграрно-економічного університету,
канд. хім. наук, доцент
(м. Дніпро)



Андрій ТОКАР

Підпис офіційного опонента засвідчую:

проректор з наукової
та інноваційної діяльності
Дніпровського державного
аграрно-економічного університету
(м. Дніпро)



Юрій ТКАЛІЧ