

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Проректор з наукової роботи**  
Дніпровського національного  
університету імені Олеся Гончара  
Олег Маренков



« 05 » \_\_\_\_\_ 2024 р.

**ВИСНОВОК**

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Курасової Юлії Денисівни «Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз», представленої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

**Витяг**

з протоколу № 4 від 01 квітня 2024 року міжкафедрального семінару хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара

Голова міжкафедрального семінару хімічного факультету д-р. хім. наук, проф., ректор Дніпровського національного університету ім. О. Гончара С. І. Оковитий.

Секретар міжкафедрального семінару хімічного факультету канд. техн. наук, доц., завідувачка кафедри харчових технологій Н. В. Кондратюк.

**ПРИСУТНІ: члени міжкафедрального наукового семінару хімічного факультету:** Ректор ДНУ, д-р. хім. наук, проф. Оковитий С.І. (02.00.03 – органічна хімія); д-р. хім. наук, проф. Варгалюк В.Ф. (02.00.05 – електрохімія); канд. техн. наук, доц. Кондратюк Н.В. (05.18.16 – технологія харчової продукції); в.о. декана хімічного факультету канд. хім. наук, доц. Коптева С.Д., (02.00.03 – органічна хімія); д-р. хім. наук, проф. Вишнікін А.Б. (02.00.02 – аналітична хімія), (*рецензент*); канд. хім. наук, доц. Полонський В.А. (02.00.05 – електрохімія); канд. хім. наук, доц. Сидорова Л.П. (02.00.02 – аналітична хімія); канд. хім. наук, доц. Маторіна К.В. (02.00.02 – аналітична хімія); канд. хім. наук, доц. Стець Н.В. (02.00.05 – електрохімія); канд. хім. наук, доц. Аніщенко А.О. (02.00.03 – органічна хімія); директор НДІ хімії та геології, д-р. хім. наук, проф. Пальчиков В.О. (02.00.03 – органічна хімія); канд. хім. наук, доц. Борщевич Л.В. (02.00.05 – електрохімія); канд. техн. наук, доц. Косіцина О.С. (02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук).

**Запрошені:** канд. хім. наук, доц. Плясовська К.А. (02.00.05 – електрохімія), *(рецензент)*, випускниця аспірантури Курасова Ю.Д. (здобувачка).

**ВІДСУТНІ:** канд. техн. наук, доц. Пешук Л.В.(05.18.16 – технологія харчової продукції).

**Порядок денний:** Розгляд і обговорення дисертаційної роботи **Курасової Юлії Денисівни** на тему «Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз» на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 Хімія.

Дисертацію виконано на кафедрі фізичної, органічної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Тема дисертації затверджено (протокол № 4 від 19 листопада 2020 р.) на засіданні вченої ради Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Підготовка здобувача третього рівня вищої освіти здійснюється за акредитованою освітньо-науковою програмою «Хімія» зі спеціальності 102 Хімія (Сертифікат про акредитацію освітньої програми №3021 дійсний до 01.07.2027 р.).

Слухали: доповідь **Курасової Юлії Денисівни** на тему «**Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз**» на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Усі документи подані у повному обсязі. Перевірку дисертаційної роботи на плагіат було здійснено к.х.н., доц. кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії, Плясовською К.А.

Під час перевірки дисертаційної роботи Курасової Ю.Д. «Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз» на плагіат програмою «Unicheck» виявлено 6,6 % подібностей.

На підставі перевірки зроблено висновок: робота Курасової Ю.Д. має достатній рівень оригінальності (93,4 %) і може бути допущена до захисту.

Робота розглядалась двома фаховими експертами – канд. хім. наук, доц., каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, Плясовська К.А. та д-р. хім. наук, проф. Вишнікін А.Б.

#### **Доповідь Ю.Д. Курасоваї:**

Дозвольте представити дисертаційну роботу на тему «**Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз**», яка подається на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія. Науковий керівник: канд. хім. наук, доц. Володимир Анатолійович Полонський.

**Актуальність теми.** 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. При цьому слід мати на увазі, що якщо цільовим продуктом є гетеролігандні комплексні сполуки типу  $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$ , то дуже велика ймовірність того, що в процесі синтезу замість них утворюватиметься суміш більш простих форм  $[\text{Cu}(\text{L}_1)]$  та  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]$ , внаслідок негативної взаємодії різних за природою лігандів у межах однієї координаційної сфери.

В дисертаційній роботі проведено теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , які є прекурсорами відповідних сполук одновалентного купруму. Враховуючи здатність іонів  $\text{Cu}^+$  до (d $\pi$ -p $\pi$ )-зв'язування з вільним фрагментом органічних лігандів, розглядалась також можливість утворення комплексів з молекулярною формою вказаних кислот.

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).

**Мета роботи** – виявлення шляхом квантово-хімічного моделювання основних закономірностей взаємодії хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами з утворенням стійких комплексних структур та встановлення можливості їх електрохімічного синтезу.

Для досягнення мети поставлено такі завдання:

- 1) провести теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- 2) встановити енергетику процесів формування та будову ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^+$  з аніонами акрилової, малеїнової та фумарової кислот;
- 3) оцінити можливості електрохімічного способу синтезу ацидохлорокомплексів Купруму.

**Об'єкт досліджень** – ацидохлорокомплекси Купруму з ненасиченими органічними кислотами.

**Предмет досліджень** – реакції утворення, електронна будова та оптичні властивості ацидохлорокомплексів Купруму.

**Методи досліджень:**

- 1) квантово-хімічне моделювання DFT та QTAİM методами (оптимізація структур комплексів; розрахунки енергетики електронних переходів; топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини);
- 2) електрохімічні вимірювання (визначення оптимальних параметрів електрохімічного способу синтезу ацидохлорокомплексів Купруму);
- 3) спектрофотометрія (дослідження спектральних властивостей розчинів ацидохлорокомплексів Купруму).

**Наукова новизна** роботи полягає в тому, що в дисертації *уперше*:

- 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 рК 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 вільного фрагмента органічної кислоти та  $\sigma$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з іонізованою карбоксильною групою.

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків, переліку літературних джерел.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних джерел, в результаті якого було розглянуто особливості геометричної будови  $\pi$ -комплексів купруму(I) з ненасиченими органічними лігандами.

На основі аналізу зібраної інформації зроблено висновок, що досить велика частина кристалічних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  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  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  у кристалічному вигляді є одночасна наявність як  $\pi$ -зв'язку (іону  $\text{Cu}^+$  з ненасиченим  $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом органічного ліганду) так і  $\sigma$ -зв'язку (іону  $\text{Cu}^+$  з неорганічним лігандом/кислотним залишком або негативно зарядженою функціональною групою органічного ліганду).

За результатами аналізу літератури, можна дійти висновку, що існує край обмежене коло робіт про існування або утворення хлоридних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з такими ненасиченими карбоновими кислотами як малеїнова, фумарова та акрилова кислота.

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  $\pi$ -ацидоаквакомплексів з малеїновою кислотою. Для кластерів загального складу  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$  були показані закономірності

сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлоорокомплексів  $\text{Cu}^+$ .

Було продемонстровано, що найкращі енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот. В них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-іоном ( $150 \pm 1$  кДж/моль) та органічним лігандом ( $130 \pm 1$  кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти. Приєднання до  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  молекул води є термодинамічно вигідним процесом ( $\Delta E_r = 10 - 60$  кДж/моль), який сприяє переходу від  $\sigma$ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів, до  $\pi$ -зв'язування. Стабільні  $\pi$ -комплекси  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$  існують з усіма формами досліджених кислот.

В результаті порівняльного аналізу  $\pi$ -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  $\sigma$ -зв'язків  $\text{Cu}^+$  з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетику  $\pi$ -зв'язків. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії  $\sigma$ -лігандів в  $\pi$ -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  $\text{Cl}^-$  на 35 %.

В третьому розділі на підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, було встановлено, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності  $pK$  монозаміщених ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$ , що дорівнює 1,778, відомості про яку у літературі відсутні.

Проводилась оцінка ступеня зміни ефективного заряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у комплексах  $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ , в результаті чого для всіх лігандів була порівняна електронодонорність в ряду: аніони органічних кислот ( $-51,95$  %) >  $\text{Cl}^-$  ( $-47,75$  %) >  $\text{H}_2\text{O}$  ( $-21,45$  %). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату  $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$  аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам.

Було показано, що введення  $\text{Cl}^-$ -аніонів у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  призводить до закономірного послаблення зв'язків  $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$ . При цьому ступінь зменшення енергії зв'язування  $(\text{Cu}^{2+}-\text{L})$ -зв'язку залежить від природи органічної кислоти. Для насичених структур різниця енергії зв'язування знаходиться в інтервалі 2–8 кДж/моль, для ненасичених – досягає 20 кДж/моль. Синхронно змінюється і енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплекс  $\text{Cu}^{2+}$  аніонами хлору (з  $-4$  до  $-30$  кДж/моль). Це, а також те, що енергетичний ефект реакції приєднання  $\text{Cl}^-$  до ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з ненасиченими аніонами є ще

більшим, досягаючи  $-62$  кДж/моль у присутності фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ .

У четвертому розділі наводяться результати експериментальних (видимий–ультрафіолетовий діапазон) та теоретичних електронних спектрів  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з малеїною кислотою. Показано, оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів  $\text{Cu}^+$ , 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, ( $\text{pH} = 2$ ),  $t^\circ = 60^\circ \text{C}$ .

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  $\pi$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з  $sp^2$ -гібридним атомом Карбону вінільного фрагмента малеїнат-іона (область  $400$  нм) та  $\sigma$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з іонізованою карбоксильною групою (область  $300$  нм).

Для кількісного аналізу робочого розчину на вміст малеїнатних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  запропоновано використовувати А, С- залежність, виміряну при  $360$  нм.

#### **Основні висновки викладено в кінці доповіді.**

I. На підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, встановлені наступні закономірності.

1. Досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності  $pK$  монозаміщених ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$ , що дорівнює  $1,778$ , відомості про яку у літературі відсутні.

2. За своєю електронодонорністю, яку можна оцінити за ступенем зміни ефективного заряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у комплексах  $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ , ліганди, що розглядаються, співвідносяться наступним чином: аніони органічних кислот ( $-51,95\%$ )  $>$   $\text{Cl}^-$  ( $-47,75\%$ )  $>$   $\text{H}_2\text{O}$  ( $-21,45\%$ ). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату  $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$  аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам.

3. Введення аніонів хлору у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  призводить до закономірного послаблення зв'язків  $\text{Cu}^{2+}-\text{L}$ . Ступінь зменшення  $E_b(\text{Cu}^{2+}-\text{L})$  залежить від природи органічної кислоти. Для насичених структур  $\Delta E_b$  знаходиться в інтервалі  $2-8$  кДж/моль, для ненасичених досягає  $20$  кДж/моль. Синхронно змінюється і енергетика реакції заміщення молекул води в ацидоаквакомплекс  $\text{Cu}^{2+}$  аніонами хлору (з  $-4$  до  $-30$  кДж/моль). Це, а також те, що енергетичний ефект реакції приєднання  $\text{Cl}^-$  до ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з ненасиченими аніонами є ще більшим, досягаючи  $-62$  кДж/моль у присутності

фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ .

II. Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання кластерів  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{2-n}$  дозволив виявити наступні закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів  $\text{Cu}^+$ .

1. Найбільш прийнятні енергетичні характеристики мають безводні хлоридні комплекси з молекулами ненасичених органічних кислот. В них досягаються максимальні значення енергій зв'язування центрального атома з хлорид-іоном ( $151 \pm 2$  кДж/моль) та органічним лігандом ( $130 \pm 1$  кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти.

2. Приєднання до  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)]$  молекул води є термодинамічно вигідним процесом ( $\Delta E_r = 10 - 60$  кДж/моль), який сприяє переходу від  $\sigma$ -зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів, до  $\pi$ -зв'язування. Стабільні  $\pi$ -комплекси  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-)]$  існують з усіма формами досліджених кислот.

3. Перехід від молекулярної форми органічних кислот до аніонної в усіх випадках призводить до зміни як енергетики  $\sigma$ -зв'язків  $\text{Cu}^+$  з аніонами хлору та молекулами води, так і енергетики  $\pi$ -зв'язків.

4. За зміною ефективного заряду центрального атома кількісно оцінена антагоністичність сумісної дії  $\sigma$ -лігандів в  $\pi$ -комплексах  $[\text{Cu}^+(\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ . Встановлено, що в комплексах з молекулярною формою досліджених ненасичених кислот аніони хлору зменшують електронодонорність молекул води на 86 %, а молекули води зменшують електронодонорність  $\text{Cl}^-$  на 35 %.

III. Обґрунтовано оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів  $\text{Cu}^+$ , які забезпечують практично 100 % вихід за струмом цільового продукту: режим потенціостатичний, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння,  $\text{C}(\text{H}_2\text{M}) = 0,1$  М (рН = 2),  $t^\circ = 60$  °С.

Спектрофотометрично у поєднанні з квантово-хімічним моделюванням спектрів поглинання електромагнітного випромінювання різноманітними комплексними структурами визначено склад отриманого продукту:  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$ .

У якості діагностичного критерію для ідентифікації природи комплексу обрано різницю довжин хвиль поглинання світла по  $\pi$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з  $sp^2$ -гібридним атомом Карбону вінільного фрагмента малеїнат-йона (область 400 нм) та  $\sigma$ -зв'язку  $\text{Cu}^+$  з іонізованою карбоксильною групою (область 300 нм).

Для кількісного аналізу робочого розчину на вміст малеїнатних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  запропоновано використовувати А, С- залежність, виміряну при 360 нм.

Дякую за увагу!

#### ЗАПИТАННЯ ТА ВІДПОВІДІ:

Питання 1. д-р. хім. наук, проф., декан хімічного факультету ДНУ  
Варгалюк В. Ф.:

**Відкрийте будь ласка 11 слайд. В таблиці тут стоять такі параметри  $\Delta E_r(I)$ ,  $\Delta E_r(II)$ , що це за величини?**

**Відповідь:**

Дякую за питання. Це енергетичний ефект для двох реакцій.

Перша реакція, приєднання до ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  аніону Хлору, який заміщає у внутрішній сфері комплексу одну молекулу води. А друга реакція, це аніон Хлору приєднується до внутрішньої сфери комплексу не витісняючи молекулу води. Тобто, ми порівнювали енергетичні ефекти для двох цих реакцій.

**Питання 2. д-р. хім. наук, проф., декан хімічного факультету ДНУ Варгалюк В. Ф.:**

**Тобто реакції заміщення і реакції приєднання?**

**Відповідь:**

Так, все вірно

**Питання 3. канд. хім. наук, доц. Плясовська К. А.:**

**Для двовалентної міді,  $\text{Cu}^{2+}$  ви розраховали багато термодинамічних характеристик з великою кількістю лігандів органічних кислот. Чому саме для Купруму двовалентного, а чому для одновалентного тільки три ненасичені кислоти ви залишили для досліджень?**

**Відповідь:**

Ацидохлорокомплекси  $\text{Cu}^{2+}$  є прекурсорами відповідних сполук одновалентного Купруму тому, для них ми проводили більшість розрахунків. І потім по отриманим параметрам ми встановили можливість існування  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  тільки з ненасиченими кислотами і їх залишили для подальших досліджень.

**Питання 4. д-р. хім. наук, проф., Вишнікін А. Б.:**

**Чи були спроби синтезувати ці комплексні сполуки? Тому що це є дуже важливим, щоб отримані теоретично всі ці розрахунки порівняти.**

**Відповідь:**

Була спроба синтезувати малеїнаті  $\pi$ -комплекси  $\text{Cu}^+$  та ідентифікувати їх за спектрами поглинання. Ці результати наведені в кінці презентації.

**Питання 5. д-р. хім. наук, проф., Вишнікін А. Б.:**

**Ви синтезували ці сполуки тільки в розчині, чи у твердому вигляді також?**

**Відповідь:**

Так, ми синтезували тільки в розчині для дослідження спектральних властивостей розчинів ацидохлорокомплексів Купруму. Отримання твердих комплексів не було метою моєї роботи

**Питання 6. д-р. хім. наук, проф., Вишнікін А. Б.:**



В презентації наведено у таблицях дуже багато сполук. Що це за сполуки? Чи ці сполуки дійсно існують у розчині? Як це можна охарактеризувати?

**Відповідь:**

На слайдах представлені результати квантово-хімічного моделювання різноманітних структур  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cu}^+$ , показані закономірності сумісної дії різних лігандів. Це наводиться для того, щоб показати які комплекси мають найкращі енергетичні характеристики. Як змінюється енергія зв'язку, енергія реакції при введенні різних лігандів. Які кластери можуть утворюватися у водних розчинах. Наприклад, було встановлено, що термодинамічно стійкі структури ацидоаквахлоро комплексів формуються лише у випадку присутності у їхній координаційній сфері аніонів ненасичених органічних кислот, ці сполуки і були обрані для подальших досліджень.

**Питання 7. д-р. хім. наук, проф., Вишнікін А. Б.:**

За яким принципом ви шукали літературу? Наскільки часто в ній використовуються такі прийоми розрахунків?

**Відповідь:**

Ми шукали ту літературу, де наведені схожі з нашими структури, де є якісь особливості геометричної будови  $\pi$ -комплексів купруму (I) з ненасиченими органічними лігандами. Що вводять до складу комплексів окрім органічної компоненти та можливі квантово-хімічні розрахунки для них.

**Питання 8. канд. хім. наук, доц. Борщевич Л.В.:**

Позначення назв кислот які ви використовуєте це ваші, чи це науковій літературі такі позначення використовуються?

**Відповідь:**

Такі скорочення є прийнятними для використання в неорганічній хімії. Ми їх наводимо щоб не перенавантажувати запис комплексних сполук.

**Питання 9. канд. хім. наук, доц. Борщевич Л.В.:**

Таблиця 2 мені не дуже зрозуміла - які данні в ній наведено? Чому використовуються відсотки?

**Відповідь:**

В таблиці наведено ступінь зміни ефективного заряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у комплексах  $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$ , який ми розглядали як показник електронодонорності ліганду. За цим параметром аніони органічних кислот у складі монолігандних комплексів є лідерами.

**ВИСТУП НАУКОВОГО КЕРІВНИКА:**

**Канд. хім. наук, доц. Полонський В.А.:**

Курасова Юлія Денисівна закінчила у 2020 році хімічний факультет Дніпровського національного університету і отримала ступінь магістр за спеціальністю 102 Хімія. У цьому ж 2020 році вступила до аспірантури Дніпровського національного університету за спеціальністю 102 Хімія. Вона повністю пройшла курс навчання, успішно склала всі іспити та заліки, виконала програми практик. Освітньо-наукова програма виконана аспіранткою в повному обсязі.

Під час навчання Юлія Денисівна досить ґрунтовно вивчила сучасний стан питань, які їй було запропоновано дослідити у своїй дисертаційній роботі. В результаті було обрано об'єкти та методи проведення досліджень, сформульовані тема та завдання роботи. Під час їх реалізації здобувач детально опанувала та вдало застосовувала методики квантово-хімічного моделювання, приймала участь в плануванні, виконанні та обговоренні проведених експериментів. Проявила себе як старанна та наполеглива людина.

Це дозволило їй своєчасно підготувати дисертаційну роботу, яку ми зараз і розглядаємо. Вважаю, що представлена робота є такою, що відповідає всім сучасним вимогам, які пред'являються до дисертації на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія і може бути рекомендованою до захисту.

## **ВИСНОВКИ ФАХІВЦІВ-ЕКСПЕРТІВ:**

**Д-р. хім. наук, проф. каф. аналітичної хімії ДНУ Вишнікіна А.Б.:**

Насамперед треба відмітити дуже великий об'єм розрахунків і велику кількість систем, які були розраховані. Це могло завадити більш якісно і глибоко дослідити невелике число окремих систем. Також треба відмітити, що в літературі надзвичайно мало інформації щодо таких систем і враховуючи потенційно високе практичне значення таких комплексів, це піднімає на високий рівень дану роботу.

Дисертантка повністю оволоділа великою кількістю методів квантово-хімічного розрахунку і достатньо ґрамотно їх використовує. Це каже про те, що кваліфікація її відповідає вимогам до спеціалістів рівня доктора філософії. Також висока актуальність роботи, надзвичайно великий об'єм роботи кажуть про те, що вона відповідає вимогам, які висуваються в Україні до таких дисертацій.

Що стосується *недоліків роботи*:

Актуальність теми не відповідає повністю змісту досліджень дисертації. Для того, щоб претендувати на корисність як лікарських засобів, треба синтезувати сполуки в вигляді, який може використовуватися потім.

В роботі використані певні загальні підходи, які у мене викликають зауваження. Спочатку штучно вибираються для дослідження молекули або іони, які насправді в природі чи в експерименті можуть не утворюватися і потім багато уваги приділяється дослідженню їх структури, властивостей. Тобто недостатне підтвердження літературними чи експериментальними даними.

В огляді літератури є недоліки. Наприклад, для малейнатних комплексів Купруму є декілька статей, в яких досліджувались їх склад, структура, стійкість, а дисертант чомусь їх не наводить.

В цілому, на думку рецензента, представлена дисертація повністю відповідає усім вимогам, які висувуються до праць, що подаються на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія», а тому може бути рекомендована до захисту.

**Канд. хім. наук, доц. каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ  
Плясовська К. А.:**

Робота Юлії Денисівни мені сподобалася. І завдяки великому об'єму проробленого матеріалу. І завдяки тому, що вона не суто теоретична, а все ж таки проведений експеримент і деякі моменти цієї дисертації обґрунтовані експериментально.

Задіяні доволі оригінальні підходи. Мені сподобалося те, що було обрано багато об'єктів і зроблено відсів більш перспективних сполук за допомогою квантово-хімічних методів розрахунку і цих методів теж доволі багато. І моделювання відбувалося поступово від простої моделі до більш складних варіантів.

Звісно, що також в мене викликало питання, наскільки логічно можна переносити властивості двовалентних комплексів на одновалентні комплекси. І чому в такому випадку не проведені обчислення для одновалентної міді з насиченими кислотами. Також, по самій дисертації в мене є ряд дрібних зауважень щодо оформлення, щодо логічності деяких моментів, відсутності висновків до розділів.

Робота справляє враження закінченого дослідження, відповідає вимогам наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія», і може бути рекомендована до захисту.

### **В ОБГОВОРЕННІ ДИСЕРТАЦІЇ КУРАСОВОЇ Ю.Д. ВЗЯЛИ УЧАСТЬ:**

**Д-р. хім. наук, проф., декан хімічного факультету ДНУ Варгалюк В. Ф.:**

Ця робота з самого початку планувалася як суто теоретична. Можна подивитись на назву, назва про це говорить. Вся програма досліджень була саме теоретичною. А те, що вдалося ще і певні експерименти провести, було зроблено тому, що з'явився певний час. Тобто, теоретична робота була виконана і маючи певний час для додаткової роботи, була спроба проведення синтезу досліджуваних речовин. Що тут я хочу відмітити, коли мова йде про синтез? Ті колеги з Львівського національного університету, які займаються лише синтезом такого типу сполук, використовують електрохімічний метод, але дуже специфічний. Вони поляризують змінною напругою мідний електрод. І там, за рахунок дисбалансу катодних-анодних процесів, ростуть кристали на поверхні цього електроду. Це дає змогу їм отримати буквально міліграми, але кристалічної форми. Далі виконуються рентгенофазові дослідження і все інше. Але якщо розглядати метод, який дозволяє більш менш нормальні кількості в грамах синтезувати, то тим методом неможливо цього зробити. Тому існує проблема синтезу таких сполук.

І один із варіантів, як ви знаєте, що на кафедрі реалізовувався, це відновлення цинком сполук  $\text{Cu}^{2+}$ . Також можна використовувати інші відновники. В цій роботі планувалося якраз розібратись з тим, в яких умовах краще було б це робити, якщо ми беремо систему комплексу на основі  $\text{Cu}^{2+}$ , потім відновлюємо і отримуємо сполуки  $\text{Cu}^+$ .

Квантова хімія дозволяє розрахувати все те, що теоретично може існувати. А далі, змінюючи температуру, розчинник, додаткові речовини, ми можемо створювати такі умови, при яких буде існувати або ця домінуюча сполука, або інша. Коли мова йде про неорганічний синтез, то можна умови варіювати так, щоб змінювались отримані форми комплексів. Наприклад, коли ми говоримо про такі комплекси, де в внутрішній координаційній сфері немає води, то їх отримати дуже легко - ми вводимо спирт або метиловий, або етиловий і зменшуємо кількість води в розчині, і тим самим ми зменшуємо кількість молекул води і в внутрішній координаційній сфері. А переходячи до неводного розчину, ми можемо там взагалі не мати молекул води.

Тепер щодо того завдання, яке ставилося перед цією теоретичною роботою. Я хочу нагадати, що у нас була завідувач лабораторії теоретичних та прикладних проблем хімії Іванко Вікторія Степанова. І от вона, використовуючи свій досвід роботи з гальванічними системами, створила дуже цікавий електроліт латунування. Були два іони, які мали дуже велику різницю електродних потенціалів:  $E_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В}$  і  $E_{\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$ . Різниця в один вольт. А за рахунок того, що вона свідомо змінювала внутрішню координаційну сферу комплексів, які містили ці йони, вдалося зблизити їх потенціали так, що одночасно осаджувались і мідь і цинк. І утворювались цікаві сплави, був дуже великий інтерес до цих електролітів латунування.

І тоді, коли ми це аналізували, то брали речовини, які мали певні константи стійкості в комплексних формах з міддю і з цинком, і ми бачили, що щось там змінюється. Просто розглядаючи самі по собі ті константи, які відомі для окремих комплексів, пояснити отриманий ефект було неможливо. Там, у внутрішній координаційній сфері, дуже велика є конкуренція між лігандами. Є  $\sigma$ -ліганди, є  $\pi$ -ліганди.  $\sigma$ -ліганд, він, так би мовити, накачує електронну густину на центральний атом.  $\pi$ -ліганд, він навпаки, знімає її певну частину. Ось як вони працюють, ці ліганди. Було цікаво саме оце теоретично пропрацювати, ось що було головне.

Можливо, тут акценти не всі розставлені, але вдалося показати, і це досить важливий результат цієї роботи, як діють  $\sigma$ -ліганди один на одного. Молекули води  $\sigma$ -ліганди і йони  $\text{Cl}^-$   $\sigma$ -ліганди. І виявляється, що аналізуючи оці зміни, зміни заряду центрального атома, енергію кожного окремого зв'язку, ми можемо оцінити вплив кожного з лігандів. Я вважаю, що розгляд конкуруючих взаємодій лігандів у внутрішній координаційній сфері – це досить вагомий внесок в неорганічну хімію комплексних сполук.

В межах того часу, який був, ми спробували провести синтез, але синтез, як кажуть, швидкісний. Тобто, який дозволяв би не міліграми отримувати, а отримувати значну масу цієї речовини. Як один з варіантів використано електрохімічний спосіб синтезу. Змінюючи площу анода, змінюючи об'єм реактора, можна досягти дуже великої швидкості отримання комплексу анодним

розчиненням міді в присутності відповідних лігандів. І те, що там вдалося отримати, це теж певний продукт. Все-таки розраховані були спектри поглинання, співставлені теоретичні спектри з тим експериментальним спектром, який можна було аналізувати.

На жаль, коли мова йшла про уже таку повну систему, яка включала в себе і хлорид- йони, ті спектри розібрати було дуже важко. Хоч ми й мали час, але він був обмежений. Тому не встигли розібратися з умовами, коли можливо експериментально отримати один комплекс, а не сукупність декількох комплексів. Тобто, на жаль, з хлорид іоном нам було важко працювати в синтетичному плані. Я думаю, що ті речі, про які говорилось, як про невеликі роботи, то їх, звичайно, потрібно врахувати. Що, я думаю, дисертантка зробить. Як мені здається, важливим результатом роботи є досить вагомий внесок у розгляд конкуруючих взаємодій лігандів у внутрішній координаційній сфері. У підсумку зазначаю, що дисертаційна робота відповідає усім вимогам до робіт, що подаються на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія» і може бути рекомендована до захисту.

**Канд. хім. наук, доц. кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, Борщевич Л.В.:**

Юлію Денисівну я знаю, мабуть, найбільше зі всіх тут присутніх, тому що вона починала займатися науковою роботою ще в рамках Малої академії наук. Вона ще будучи ученицею випускного класу, завітала до хімічного факультету і працювала на кафедрі хімічної технології, робила наукову роботу. І потім так вийшло, що ми далі продовжили з нею працювати. Я була науковою керівницею її курсових робіт та дипломних робіт. Я дуже радію за неї, що вона досягла таких висот, бо дійсно Юлія Денисівна довго йшла до цього, незважаючи на її такий ще молодий вік. Тому підтримую позитивне рішення, щоб її роботу рекомендувати до захисту.

**Д-р. хім. наук, проф. каф. аналітичної хімії ДНУ Вишнікінін А.Б.:**

Якщо можна, я додам до дискусії. Щодо синтезу - якщо Юлія теоретично показала, що розрахована структура є 100% вигідна, то вона зможе отримати достатньо велику концентрацію цієї речовини в розчині. Тобто, це нібито має полегшувати сам синтез цієї речовини. І в літературі є відомості щодо синтезу подібних сполук. Тобто, я вважаю, що тут треба намагатися все-таки доказувати, що це реальні сполуки, реальні реакції, і вони мають стосунок до того, що є насправді.

Також в літературному огляді є відомості, що отримували комплекси, в яких йони хлору є містками. Тобто там утворюються не мономерні сполуки, а якісь димерні чи навіть полімерні комплекси. Насправді там можуть утворюватись дуже складні сполуки, на це я хотів звернути увагу. Тому у цієї роботи є подальша перспектива. Дякую.

**Канд. хім. наук, доц. Полонський В.А.:**

Хочу подякувати рецензентам за те, що вони не формально, а ґрунтовно віднесли до аналізу дисертаційної роботи і зробили багато дуже цінних зауважень. Це надихає на подальшу плідну працю. Чому саме такий літературний огляд? Річ у тому, що ця робота, вона як би є продовженням дисертації Євгена Осокіна, в якій вже було проведено огляд більш ранніх публікацій за цією тематикою. А більш прикладні роботи, вони розглянуті в літературному огляді дисертації Олександра Лагути. Тому ми, зосередилися на таких публікаціях, де розглядаються саме змішані комплекси, а їх не так і багато. В нашій країні схожі дослідження проводять львів'яни, і тому будемо пропонувати бути опонентом на захисті цієї роботи доценту Львівського національного університету Юрію Івановичу Сливці.

Ще хочу сказати, це добре, що така дискусія виникла. Це означає, що обрана тематика робіт є цікавою для присутніх. Звісно, що робота буде відкорегована з урахуванням всіх зауважень.

## ВИСНОВОК

**Актуальність теми дисертації.** 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. 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. При цьому слід мати на увазі, що якщо цільовим продуктом є гетеролігандні комплексні сполуки типу  $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$ , то дуже велика ймовірність того, що в процесі синтезу замість них утворюватиметься суміш більш простих форм  $[\text{Cu}(\text{L}_1)]$  та  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]$ , внаслідок негативної взаємодії різних за природою лігандів у межах однієї координаційної сфери.

В дисертаційній роботі проведено теоретичне моделювання комплексних структур, які можуть утворюватися у водних розчинах з аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , хлорид-іонів та аніонів органічних кислот з метою виявлення стійких у водному середовищі ацидохлорокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ , які є прекурсорами відповідних сполук одновалентного купруму. Враховуючи здатність іонів  $\text{Cu}^+$  до (d $\pi$ -p $\pi$ )-зв'язування з вільним фрагментом органічних лігандів, розглядалась також можливість утворення комплексів з молекулярною формою вказаних кислот.

**Затвердження теми та плану дисертації.** Тема дисертації «Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз» затверджена вченою радою Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, науковим керівником призначено кандидата хімічних наук, доцента Полонського Володимира Анатолійовича (протокол № 4 від 19.11.2020 р.).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Електроодні 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).

**Особистий внесок автора.** Аналіз літературних даних, відпрацювання та підбір методів для проведення квантово-хімічного моделювання, а також обробка отриманих результатів проведені здобувачем особисто. Постановка задач дослідження, узагальнення та обговорення результатів проводились спільно з науковим керівником к.х.н., доцентом Полонським В.А. та д.х.н. професором Варгалюком В. Ф. При виконанні розрахункових робіт дисертантка скористалась авторським програмним забезпеченням PhD доктора філософії Осокіна Є.С. Частина експериментальної роботи виконана сумісно з магістром Пустільник С.В.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані в дисертації.** Достовірність ґрунтується на значному обсязі фактичного матеріалу, використанню необхідних та сучасних методів дослідження.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- виявлені закономірності сумісної дії  $\sigma$ - та  $\pi$ -лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлоорокомплексів  $\text{Cu}^+$ ;
- 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.

**Практичне значення результатів дослідження.** Результати виконаних квантово-хімічних розрахунків можуть бути використані для подальшого розвитку сучасної неорганічної хімії. Визначені оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів  $\text{Cu}^+$  мають практичне значення для отримання антимікробних препаратів на основі сполук Купруму.

Запропонована спектрофотометрична методика визначення природи змішаних  $\sigma$ - та  $\pi$ -комплексів та їх вмісту в робочому розчині.

**Повнота викладення матеріалів дисертації в опублікованих працях та особистий внесок у них автора.** Результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано у 23 наукових працях (з них 3 статті у науковому фаховому журналі категорії А, що цитується в наукометричній базі Scopus – «Journal of Chemistry and Technologies»; 1 фахова колективна монографія, 19 тез доповідей та матеріалів конференцій).

**Список робіт, опублікованих за темою дисертації та конкретний внесок здобувача:**

***Публікації у наукових фахових виданнях України з індексацією в Scopus***

1. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of  $\text{Cu}^+$  with acrylic, maleic and fumaric acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, №. 4. – P. 530–536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

2. Quantum chemical modeling of  $\text{Cu}^{2+}$  acidochlorocomplexes containing anions of organic acids / **Y. D. Kurasova**, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu, Y.S. Osokin // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, №. 1. – P. 44–51. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.253575> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

3. Electrochemical synthesis and spectrophotometric determination of maleinate complexes of  $\text{Cu}^+$  / **Y. D. Kurasova**, V. A. Polonskyu, V. F. Vargalyuk, Y.S. Osokin, O.V. Saievych // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32, №. 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.294751> (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

***Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

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. (особистий внесок: опрацювання літератури, збирання та часткова обробка фактичного матеріалу, написання статті).

5. Квантово-хімічне моделювання  $\pi$ -комплексів  $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$  з малеїноюю кислотою в якості ліганду / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // VII Всеукраїнська наукова конференція «актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи». – 2023. – С. 116–188.

6. Особливості електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з деякими органічними кислотами / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2023. – С. 235.

7. Курасова Ю. Д. QAIM аналіз кластеру  $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]^0$  / Ю. Д. Курасова, В. А. Полонський // «Наукова весна» 2023: матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. – 2023. – С. 405 – 406.



8. Електронна будова  $\pi$ -комплексів складу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}]$  з малеїною кислотою в якості ліганду у водному / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023.: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – 2023. – С. 124 – 126.

9. Моделювання кластерів  $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}^-_2(\text{H}_2\text{O})_n]$  у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2023.: Матеріали VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2023. – С. 22.

10. Квантово-хімічне моделювання аквакомплексу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXVI міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2023». – 2023. – С. 19–21.

11. Теоретичні ІЧ-спектри малеїнатних  $\pi$ -ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^+$  у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // International Scientific Conference "Modern Achievements in Food, Organic and Polymer Chemistry". – 2023. – С. 35–36.

12. Квантово-хімічне моделювання аніонних комплексів  $[\text{CuCl}_2]^-$  та  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – 2023. – С. 16.

13. Моделювання хлоридних  $\pi$ -ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^+$  з малеїною кислотою з використанням SMD методу / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2022.: Матеріали V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – 2022. – С. 31–32.

14. QAIM-аналіз змішаних хлоридних  $\pi$ -ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^+$  з фумаровою або малеїною кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XX Всеукр. конф. мол. вчених та студентів з акт. питань сучасної хімії. – Дніпро. – 2022. – С. 47– 48.

15. Особливості будови хлоридних  $\pi$ -ацидоаквакомплексів  $\text{Cu}^+$  з акриловою кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022.: Матеріали I Міжнародної наукової конференції. – 2022. – С. 212–214.

16. Особливості електронної будови змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїною кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // X Ювілейна Міжнародно науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології». – 2021. – С.66.

17. Курасова Ю. Д. Квантово-хімічне моделювання хлоридних комплексів іонів купруму у водному середовищі / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. А. Полонський // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2021, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – 2021. – С. 65–66.

18. Моделювання реакцій утворення змішаних хлоридних комплексів купруму(II) з малеїною кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // IX Науково-практична конференція школи молодих науковців АТ «Фармак». – 2021. – С. 69–71.

19. Змішані хлоридні ацидоаквакомплекси Купруму(I) з малеїною кислотою / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2021. – С. 152.

20. Особливості будови та реакцій утворення змішаних хлоридних  $\pi$ -комплексів купруму (I) з фумаровою кислотою у водному розчині / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XIX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2021. – С. 79–82.

21. Features of the structure and reaction of formation of chloride  $\pi$ -complexes of copper (I) with fumaric acid in aqueous solution / Y. D. Kurasova, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, O. V. Gurko // X Регіональна науково-практична конференція молодих учених та студентів «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору (англійською мовою)». – 2021. – С. 34–37.

22. Енергетичні ефекти утворення хлоридних ацидоаквакомплексів купруму(I) із розчинів  $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$  / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. А. Полонський, В. Ф. Варгалюк // Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2023, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – 2023. – С. 18–19.

23. QAIM-аналіз  $\pi$ -комплексів  $[\text{Cu}^+\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$  з малеїною кислотою в якості ліганду / Ю. Д. Курасова, Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – 2023. – С. 79–82.

**На підставі заслуховування та обговорення доповіді Курасової Ю. Д. про основні положення дисертаційної роботи, питань та відповідей на них, виступів фахівців.**

#### **УХВАЛИЛИ:**

1. Вважати, що за актуальністю, ступенем новизни, обґрунтованості, наукової та практичної цінності здобутих результатів дисертація **Курасової Юлії Денисівни** на тему «**Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз**» відповідає вимогам викладеним у «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44).
2. Рекомендувати дисертацію **Курасової Юлії Денисівни** на тему «**Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз**» до захисту в спеціалізованій вченій раді для разового захисту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю

102 Хімія.

3. Клопотати перед вченою радою університету розглянути питання про створення спеціалізованої вченої ради для разового захисту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія Курасової Юлії Денисівни у такому складі:

Прізвище, ім'я, по батькові	Науковий ступінь, вчене звання	Місце роботи, посада	Публікації (наводяться 3 публікації за останні 5 років)
Голова ради: Пальчиков Віталій Олександрович	Д-р хім. наук, проф.	директор НДІ хімії та геології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара	1. <b>Palchykov V. A., Zhurakovskiy O.</b> (2021). One-pot reactions of three-membered rings giving N, O, S-heterocycles. <i>Advances in Heterocyclic Chemistry</i> , 133, 159–223. Impact factor: 4.313 doi: <a href="https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2020.04.001">https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2020.04.001</a> ( <b>Scopus, Q1</b> ) 2. <b>Palchykov V., Dale P. C., Robertson J.</b> (2021). Nucleophilic vinylic substitution in bicyclic methyleneaziridines: SNV $\pi$ or SNV $\sigma$ ?. <i>New Journal of Chemistry</i> , 45(20), 9020–9025. Impact factor: 3.591 doi: <a href="https://doi.org/10.1039/D1NJ01458G">https://doi.org/10.1039/D1NJ01458G</a> ( <b>Scopus, Q1</b> ) 3. <b>Kvasovs N., Iziuchenko V., Palchykov V., Gevorgyan V.</b> (2021). Visible Light-induced Pd-catalyzed alkyl-Heck reaction of oximes. <i>ACS catalysis</i> , 11(6), 3749–3754. Impact factor: 13.084 doi: <a href="https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00267">https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00267</a> ( <b>Scopus, Q1</b> )

<p>Опонент: Сливка Юрій Іванович</p>	<p>Д-р хім. наук,</p>	<p>доцент кафедри неорганічної хімії Львівського аціонального університету імені Івана Франка</p>	<p>1. <b>Slyvka Yu.</b>, Goreshnik E., Pokhodylo N., Morozov D., Tupychak M., Mys'kiv M. (2022). Allylcytisine as a convenient scaffold for the construction of the <math>\pi,\sigma</math>-coordination compound <math>\{\text{Acyt}(\text{H}^+)\}[\text{Cu}_8\{\text{Acyt}(\text{H}^+)\}\text{Cl}_{10}]</math> with the unusual anionic 1D-coordination polymer. <i>Polyhedron</i>, 224, 116022. doi: <a href="https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022">https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p> <p>2. Pokhodylo N. T., <b>Slyvka Yu. I.</b>, Goreshnik E. A., Obushak M. D. (2022). Ethyl 5-formyl-1-(pyridin-3-yl)-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate: synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT calculation. <i>Molbank</i>, 2022, M1340. doi: <a href="https://doi.org/10.3390/M1340">https://doi.org/10.3390/M1340</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p> <p>3. <b>Slyvka Yu.</b>, Fedorchuk A. A., Goreshnik E., Pokhodylo N., Jedryka J., Ozga K., Mys'kiv M. (2022) Crystal structure, DFT-study and NLO properties of the novel copper(I) nitrate <math>\pi,\sigma</math>-complex based on 1-allyl-3-norbornan-thiourea. <i>Polyhedron</i>, 211, 115545. doi: <a href="https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115545">https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115545</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p>
<p>Опонент: Токар Андрій Володимирович</p>	<p>Канд. хім. наук, доц.</p>	<p>доцент кафедри хімії агрономічного факультету Дніпровського державного аграрно- економічного університету</p>	<p>1. <b>Toкар A.</b>, Kabat O., Chigvintseva O., Belošević S. (2021). Intermolecular Interactions in Complex Systems “Polyamide-Silica Gel”: The Quantum-Chemical Interpretation. In: Karabegović I. (eds). <i>New Technologies, Development and Application IV. NT 2021. Lecture Notes in Networks and Systems</i>, 233, 875–882. doi: <a href="https://doi.org/10.1007/978-3-030-75275-0_96">https://doi.org/10.1007/978-3-030-75275-0_96</a> <b>(Scopus)</b></p> <p>2. <b>Токар А.В.</b>, Кабат О.С. (2020). Квантово-хімічне дослідження міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «поліамід-сілікагель». <i>Journal of Chemistry and Technologies</i>. 28(2), 194–201. doi: <a href="https://doi.org/10.15421/082021">https://doi.org/10.15421/082021</a> <b>(Scopus)</b></p> <p>3. <b>Toкар A.</b>, Chigvintseva O. (2021). The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. <i>Chem. Chem. Technol.</i> 2021, 15(1), 9-15. doi: <a href="https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009">https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009</a> <b>(Scopus)</b></p>

<p>Рецензент: Вишнікін Андрій Борисович</p>	<p>Д-р хім. наук, проф.</p>	<p>професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології Дніпровського національного університету імені Олесья Гончара</p>	<p>1. Hedjazi, M., <b>Vishnikin, A.B.</b>, Okovytyy, S.I., Miekh, Yu.V., Bazel, Ya.R. (2022). Use of dye aggregation phenomenon on for spectrophotometric and SIA-LAV determination of bismuth (III) as a specific ion association complex between tetraiodobismuthate and Astra Phloxine. Journal of Molecular Structure, 1251, 132015. doi: <a href="https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132015">https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132015</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p> <p>2. Tamen, A. E., <b>Vishnikin, A.</b> (2021). In-vessel heads paceliquid-phase microextraction. Analytica Chimica Acta, 1172, 338670. doi: <a href="https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338670">https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338670</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p> <p>3. Sidorova, L.P., <b>Vishnikin, A.B.</b>, Sydorova, M.G. (2022). Simultaneous determination of synthetic food dyes in binary mixtures by mean center in gandratio difference methods. Journal of Chemistry and Technologies, 30(2), 298–306. doi: <a href="https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.259255">https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.259255</a> <b>(Scopus, Web of Science)</b></p>
<p>Рецензент: Плясовська Катерина Андріївна</p>	<p>Канд. хім. наук, доц.</p>	<p>доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олесья Гончара</p>	<p>1. Пантелєєва О.С., <b>Плясовська К.А.</b>, Штеменко О.В. (2019). Взаємодія комплексних сполук 1,3,7-триметилксантину із аніонами поліоксометалатів Молибдену та Вольфраму з штучними радикалами. Journal of Chemistry and Technologies, 27(2), 141–148. doi: <a href="https://doi.org/10.15421/081915">https://doi.org/10.15421/081915</a> <b>(Scopus, WoS)</b></p> <p>2. Shishatsky A. G., Voytenko Yu. V., <b>Plyasovskaya K. A.</b>, Mondrusova M. S. (2019). A study of physicochemical processes when pelletizing sintering mixture. Journal of Chemistry and Technologies, 27(2), 232–238. doi: <a href="https://doi.org/10.15421/081923">https://doi.org/10.15421/081923</a> <b>(Scopus)</b></p> <p>3. <b>Plyasovskaya K.A.</b>, Girin O.B., Vargalyuk V.F.;(2020). Alkaline electrolyte electrodeposition of Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) alloy. Journal of Chemistry and Technologies, 28(2), 221-229. doi: <a href="https://doi.org/10.15421/082024">https://doi.org/10.15421/082024</a> <b>(Scopus)</b></p>

Усі кандидатури членів ради відповідають вимогам пп. 14, 15, 16 «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 (із змінами).

**Результати відкритого голосування:**

«За» – 12 осіб.

«Проти» – немає.

«Утрималися» – немає.

**Рішення прийнято одноголосно.**

**Голова  
міжкафедрального семінару**

**Секретар**



**Сергій ОКОВИТИЙ**

**Наталія КОНДРАТЮК**