

Рішення разової спеціалізованої вченої ради про присудження ступеня доктора філософії

Разова спеціалізована вчена рада Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки на підставі прилюдного захисту дисертації «Електроодні та хімічні реакції π -комплексів Купруму» зі спеціальності 102 Хімія 06 лютого 2023 року

Осокін Євген Сергійович, 1995 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2018 році Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара зі спеціальності Хімія.

Навчався в аспірантурі Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара з 2018 по 2022 роки.

Дисертацію виконано у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – Варгалюк Віктор Федорович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії, в.о. декана хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Здобувач має 34 публікації, серед яких 3 статті, які входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 публікація у фаховій колективній монографії:

1. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, **Y. S. Osokin**, V. A. Polonskyu, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>

2. Vargalyuk V. F. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium / V. F. Vargalyuk, **Y. S. Osokin**, V. A. Polonskyu // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No. 2. – P. 153–160. <https://doi.org/10.15421/082016>

3. Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu²⁺-ions / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu, **Y. S. Osokin**, A. Y. Skok // Journal of Chemistry and Technologies. – 2020. – Vol. 28, No 3. – P. 231–241. <https://doi.org/10.15421/082025>

4. **Осокін Є.С.** Електрохімічний синтез комплексів Cu⁺ з малеїною кислотою / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Електрохімія сьогодення: Здобутки, проблеми та перспективи, колективна монографія. – 2021. – С. 120–121. <https://doi.org/10.33609/978-966-8398-64-3.01.2021.1-191>

У дискусії взяли участь голова та члени разової спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці.

Вишнікін Андрій Борисович, доктор хімічних наук, професор (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології). Зауважень немає

Гиренко Дмитро Вадимович, доктор хімічних наук, професор (Український державний хіміко-технологічний університет, професор кафедри фізичної хімії). Зауваження до змісту дисертації:

1. В роботі на сторінці 65-66 зазначено, що для розрахунків енергетичних ефектів реакцій комплексоутворення, процесів окиснення та відновлення комплексів, як основний порівняльний енергетичний параметр була обрана сума повної електронної енергії (електронно-ядерна енергія) системи (розрахованої в результаті оптимізації геометрії за допомогою процедури SCF) та корекційної поправки нульових коливань (отриманої в результаті розрахунку коливального спектру), в Gaussian позначається як «Sum of electronic and zero-point Energies». Енергія Гібса (Sum of electronic and thermal Free Energies) для систем, які досліджувались в роботі має найвище значення енергії, ентальпія (Sum of electronic and thermal Enthalpies) – найнижче, а «Sum of electronic and zero-point Energies» завжди займає проміжне значення [90].

В обговоренні результатів здобувач майже всюди використовує терміни «енергетика реакції», «енергетика приєднання», «енергетика утворення», «енергетичний ефект» в кДж/моль, але немає зрозумілого пояснення про який із вищеперерахованих енергетичних характеристик йде мова.

Сам термін «енергетика» є не досить вдалим. Більш коректним має бути використання класичних термінів «енергія», «вільна енергія або енергія Гібса», «ентальпія», «енергія активації», тощо.

2. На сторінці 113 приведено запропоновані можливі шляхи електровідновлення змішаних аквакомплексів Cu^{2+} з H_2F в різних депротонованих формах (нажаль ці рівняння не пронумеровано), але в приведених рівняннях немає матеріального балансу.

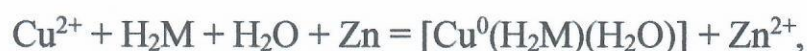
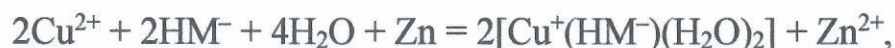
3. в таблиці 4.1 наведено масову частку міді (ω) в мікропорошках, які було отримано електрохімічним шляхом. Але не досить зрозуміло як готувалася проба, яким методом визначався вміст міді, яка похибка, яка інструментальна невизначеність аналізу в цілому. На мій погляд, ствердження дисертантом, що в процесі електролізу розчину $0,1 \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{M}$ на поверхні катоду з покриттям із нітриду титану утворюється невелика кількість π -комплексу Cu^+ з малеїновою кислотою не є досить обґрунтованим. В цьому блоці експерименту не розглянуто можливість

адсорбції малеїнової кислоти на поверхні свіже отриманого та високодисперсного порошку міді.

4. На рисунках 4.3 та 4.4 наведені спектри поглинання з максимумом при 400 нм. Дисертант стверджує, що наявність такого максимуму вказує на утворення сполуки $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$. В цьому місці було би доречним привести більш аргументовані докази утворення комплексу, або привести посилання на літературу.

5. На сторінці 116 у розділі 4.1, стверджується що: «Експериментальна перевірка показала, що присутність у базовому розчині (0,1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4) H_2M призводить до певного гальмування процесу електровідновлення іонів Купруму, але при цьому прискорює анодне розчинення міді у порівнянні з базовим розчином.». Однак відповідних поляризаційних залежностей не приводиться. Теж саме має місце і на сторінках 119–120 цього ж розділу «Виявилось, що спектр насиченого розчину синтезованого комплексу в 1 М H_2SO_4 повністю співпадає з кривими № 4 рис. 4.3 та рис. 4.4.» однак спектр насиченого розчину синтезованого комплексу не приводиться.

6. На сторінці 120 у розділі 4.2 відмічається важлива деталь синтезу комплексу: «У розчини мідного купоросу (з та без H_2M) при слабкому нагріванні і перемішуванні поступово засипали порошок цинкового пилу в кількості, еквімолярній іонам Купруму», однак не зрозуміло, еквімолярність компонентів відноситься до якої реакції:



чи якоїсь іншої. Результати хімічного аналізу отриманого продукту, наведені в таблиці 4.2, вказують на значне завищення вмісту купруму (39,7 мас. %) порівняно з теоретичними величинами (розділи 3.2 та 3.3), які відповідають формулі $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (29,6 мас. %), або $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})]$ (32,2 мас. %).

Вказані зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Осокіна Є.С. і можуть розглядатися як побажання подальшого удосконалення одержаних результатів у майбутній науковій діяльності.

Токар Андрій Володимирович, кандидат хімічних наук, доцент (Дніпровський державний аграрно-економічний університет, доцент кафедри хімії). Дисертаційному дослідженню, що рецензується, притаманні й деякі дискусійні положення, що потребують уточнення.

1. У дослідженні Є.С. Осокіна значної уваги було приділено розгляду структури та енергетики процесів утворення π -комплексів Купруму, в тому

числі із залученням можливостей АІМ-теорії Р. Бейдера (літературні джерела 46, 94). У тексті дисертації наявні відповідні посилання на програмне забезпечення АІМ2000 (с. 60) та особливості визначення електронної густини у (3,-1) критичних точках зв'язків (с. 67), проте зовсім не наведені молекулярні графи комплексів, що досліджувалися, так само, як й первинна розрахункова база у вигляді величин електронної густини або лапласіана електронної густини для окремих зв'язків. Деталізації такого типу сприяли б кращому графічному представленню результатів квантово-хімічних розрахунків та дозволили вести обговорення з позицій саме розрахункового апарату теорії «атоми-в-молекулах».

2. При оцінюванні зарядових характеристик окремих складових комплексів в основу було покладено визначення атомних зарядів за Малікеном (с. 79), проте більш надійними параметрами у цьому випадку можуть слугувати зарядові характеристики, визначені, наприклад у межах теорії натуральних зв'язуючих орбіталей Ф. Вейнхолда, що формує уявлення про них з позицій донорно-акцепторної взаємодії, яка виникає між окремими молекулярними орбіталями в умовах зв'язування. Можливо, суттєвим доповненням до загальної картини щодо будови локалізованих комплексів стало б визначення стану гібридизації центрального атома або іона із конкретизацією внеску окремих орбіталей на фоні визначення енергетичного стану ВЗМО, яке до речі у межах роботи було виконане.

3. При розгляді ІЧ-спектральних характеристик досліджуваних комплексів (с. 126-127), можливо, варто було вдатися до спроб квантово-хімічного інтерпретування положення окремих сигналів та їх інтенсивностей з метою пошуку базових кореляційних залежностей та безпосереднього співставлення одержаних теоретичних та експериментальних даних, хоча в цілому наведений опис спектрів залишається досить змістовним з точки зору його загальноприйнятої інтерпретації.

Пальчиков Віталій Олександрович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, директор НДІ хімії та геології). Суттєвих зауважень до роботи немає.

Є деякі стилістичні помилки, наприклад, здобувачем зазначено, що ІЧ-спектроскопічні дослідження та енергодисперсійний аналіз проведені спільно зі науковими співробітниками університету Караманоглу Мехметбей, Караман, Турція. Більш коректна офіційна назва цього університету – Караманський університет ім. Мехметбея (Туреччина).

Плясовська Катерина Андріївна, кандидат хімічних наук, доцент, (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, доцент кафедри фізичної, органічної і неорганічної хімії). Зауваження:

Моделлю для експериментальної частини стали тільки комплекси Купруму з малеїною кислотою. На мій погляд, обрання саме цього об'єкта бажано було б обґрунтувати, але на загальне позитивне враження від роботи це не впливає.

Результати відкритого (онлайн) голосування:

«За» – 5 членів ради

«Проти» – немає

На підставі відкритого (онлайн) голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Осокіну Євгену Сергійовичу ступінь доктора філософії з галузі знань 10 природничі науки зі спеціальності 102 Хімія

Голова разової
спеціалізованої вченої
ради



Андрій ВИШНІКІН