

Голові разової спеціалізованої вченої ради
у Дніпровському національному
університеті імені Олеся Гончара доктору
хімічних наук, професору, Вишнікіну
Андрію Борисовичу

Відгук офіційного опонента, доктора хімічних наук, професора, професора кафедри фізичної хімії УДХТУ Гиренка Дмитра Вадимовича на дисертаційну роботу **Осокіна Євгена Сергійовича** «Електродні та хімічні реакції π -комплексів Купруму», подану до захисту до разової спеціалізованої вченої ради у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

1. Актуальність теми роботи та її зв'язок з науковими програмами

Дисертаційна робота О.Є.Осокіна виконана в області хімії, та зв'язана з сучасними тенденціями та задачами створення уявлень про електронну будову комплексів Купруму з малеїноюю, фумаровою та акриловою кислотами у водному середовищі, з'ясуванню механізму електрохімічних та хімічних процесів з їх участю, визначенню характеристик способів отримання стійких π -комплексів Купруму.

В дисертаційній роботі теоретично досліджено особливості будови σ - та π -комплексів іонів Cu^{2+} , Cu^{+} і атомів Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами. Розглядаються ймовірні механізми перебігу хімічних та електрохімічних процесів в розчинах, які містять малеїнову, фумарову та акрилову кислоти, що здатні утворювати міцні π -комплекси з іонами Cu^{+} .

π -Комплекси перехідних металів займають особливе місце в хімії координативних сполук завдяки певній специфіці взаємодії центрального атома з лігандом. Прийнято вважати, що в таких сполуках комплексоутворювач взаємодіє з обома атомами Карбону ($\text{C}=\text{C}$)-фрагменту, що забезпечує особливу міцність зв'язування атома металу і дозволяє стабілізувати його нижчі ступені окиснення включаючи атомарний стан. Однак, наразі теоретичні аспекти π -зв'язування ще недостатньо розвинені, зокрема, в частині взаємодії σ - та π -лігандів.

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 «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного

виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їх основі» (2016–2018 р.р. № 0116U003342), «Електродні реакції π -комплексів 3d-металів» (2019–2021 р.р. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 р.р. № 0122U001464), що є додатковим підтвердженням її актуальності.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність.

Вдале поєднання автором сучасних експериментальних методів (квантово-хімічне моделювання, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська спектроскопія, дериватографія, тощо) дозволило отримати достатню кількість даних для досягнення поставленої мети, достовірність яких не викликає сумніву, незважаючи на складність об'єктів дослідження. Так, наприклад, за допомогою вдалого поєднання квантово-хімічних розрахунків з фізичними методами досліджень було досліджено особливості будови σ - та π -комплексів іонів Cu^{2+} , Cu^+ і атомів Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами. Розглядаються ймовірні механізми перебігу хімічних та електрохімічних процесів в розчинах, які містять малеїнову, фумарову та акрилову кислоти, що здатні утворювати міцні π -комплекси з іонами Cu^+ .

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, обґрунтовані у повній мірі та підтверджені результатами експериментальних досліджень.

3. Наукова новизна.

До результатів, які характеризуються безперечною науковою новизною, слід віднести:

- з використанням QTAІМ методу продемонстровано особливості $d\pi$ -рп-зв'язування у π -комплексах Купруму в низьких ступенях окиснення, включаючи атомарну мідь.
- висвітлено вплив молекул води внутрішньої координаційної сфери на структуру та енергетику комплексів Купруму з малеїною, фумаровою та акриловою кислотами;
- виявлені деталі механізму електрохімічних процесів за участі ацидоаквакомплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами;
- розроблено методики препаративного синтезу π -комплексів Купруму та мідьорганічних дисперсій на їх основі.

Одержані в роботі результати мають також і важливе **практичне значення**. особливо слід відзначити, що відомості про стійкі π -комплекси малеїнової, фумарової та акрилової кислот з іонами та атомами Купруму можуть бути використаними для вирішення проблеми стабілізації

нанорозмірних елементів кристалічної міді, що є необхідною умовою формування ультрамікродисперсного композиту. Розробка допоміжного програмного забезпечення дозволить в майбутньому швидше виконувати та обробляти дані квантово-хімічного моделювання для комплексів Купруму з різноманітними органічними лігандами.

4. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

За темою дисертації опубліковано 34 наукових праці (з них 3 статті у науковому фаховому журналі категорії А – «Journal of Chemistry and Technologies» та в одній колективній монографії «Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи», 30 тезах доповідей та матеріалах конференцій).

Робота представлена на 150 сторінках, містить 74 рисунки та 18 таблиць, складається зі вступу та чотирьох розділів: літературного огляду, методики досліджень, одного теоретичного та одного експериментального розділів, висновків, двох додатків, переліку посилань, що містить 138 найменувань.

5. 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, ентальпії (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», але немає зрозумілого пояснення про який із вищеперахованих 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

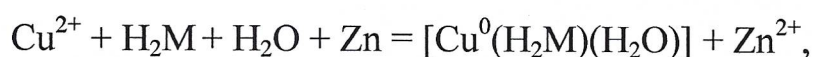
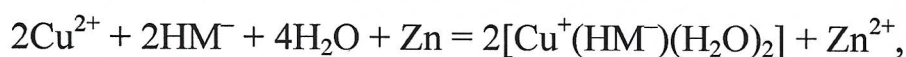
депротонованих формах (нажалі ці рівняння не пронумеровано), але в приведених рівняннях немає матеріального балансу.

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 ($0,1 \text{ M CuSO}_4$, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) 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 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 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. Основні результати й висновки дисертації обґрунтовані та достовірні, є новими та одержані автором особисто. Дисертація викладена українською мовою, структура роботи відповідає її меті.

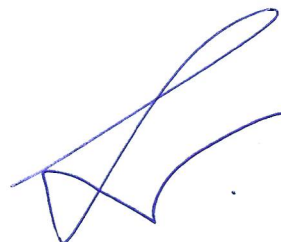
Висновки

Дисертація написана грамотно, акуратно оформлена, має достатню кількість графічного матеріалу, всі результати і положення мають чітку аргументацію і підтверджені експериментально.

За своїм обсягом, актуальністю, науковою новизною та практичним значенням дисертаційна робота «Електродні та хімічні реакції π -комплексів Купруму» є самостійною, комплексною, завершеною працею, що містить нові науково обґрунтовані результати проведених досліджень, які розв'язують поставлені наукові завдання. Тому, за актуальністю, новизною і практичною значущістю отриманих результатів, повнотою їх викладання в наукових працях, що опубліковано дисертантом відповідає галузі знань 10 «Природничі науки», спеціальністю 102 «Хімія», вимогам, які встановлені у «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року №44. Автор дисертаційної роботи **Осокін Євген Сергійович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент

доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри фізичної хімії
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»



Гиренко Д.В.

Підпис професора кафедри
фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ

Гиренка Д.В. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ
кандидат технічних наук



Руднева Л.Л.