

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

Відгук

офіційного опонента, кандидата хімічних наук, доцента, доцента кафедри хімії Дніпровського державного аграрно-економічного університету (м. Дніпро) Токаря Андрія Володимировича на дисертаційну роботу Осокіна Євгена Сергійовича «Електроодні та хімічні реакції π -комплексів Купруму», подану до захисту до разової спеціалізованої вченої ради у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

1. Актуальність обраної теми.

Дисертаційну роботу присвячено теоретичному та експериментальному дослідженню будови комплексних сполук на основі Купруму з малеїною, фумаровою та акриловою кислотами, що виконують роль лігандів, у водному середовищі, а також з'ясуванню механізму електрохімічних та хімічних процесів, які перебігають за їх участю, визначенню окремих характеристик розглянутих у межах роботи способів отримання стійких π -комплексів Купруму.

Слід зауважити, що π -комплекси перехідних металів займають особливе місце у хімії координаційних сполук завдяки тому, що мають певну специфіку взаємодії центрального атома з лігандами. Зокрема, тут має місце утворення не лише ковалентних σ -зв'язків за рахунок розміщення електронної пари донора на

вакантних орбітальх акцептора, а й утворення додаткових π -зв'язків за рахунок того, що π -орбіталь олефінового фрагмента ліганду може взаємодіяти з деякими валентними електронами центрального атома. Прийнято вважати, що в таких сполуках комплексоутворювач взаємодіє одразу з обома атомами Карбону етиленового фрагменту, що забезпечує особливу міцність зв'язування атома металу і дозволяє стабілізувати його нижчі ступені окиснення, а також атомарний стан.

В межах дисертаційної роботи теоретично досліджено особливості будови σ - та π -комплексів іонів Cu^{2+} , Cu^+ та 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^+ .

В цілому, обрана тема для дослідження є актуальною та дозволяє деталізувати особливості будови обраних комплексних сполук, а також спрогнозувати їх властивості за допомогою сучасних та надійних методів квантової хімії з одночасним підтвердженням одержаних результатів за допомогою наявних експериментальних даних.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації є високим, оскільки забезпечується насамперед:

— комплексним характером проведених досліджень, що включає теоретичний пошук та обґрунтування найбільш імовірних структур комплексних сполук Купруму у водному розчині за допомогою сучасних та надійних методів квантової хімії, які відкривають принципові можливості для визначення особливостей будови досліджуваних структур, визначення найбільш імовірних механізмів перебігу хімічних та електрохімічних процесів, визначення типових енергетичних параметрів окремих зв'язків та сполук у цілому з їх якісною ідентифікацією за природою внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій;

— залученням широкої емпіричної (доказової) бази, що дозволяє створити належні умови для перевірки теоретичних положень роботи, сформульованих на

основі попередньо проведених квантово-хімічних розрахунків із залученням сучасних методів дисперсійного аналізу, термогравіметрії, спектрофотометричних визначень, ІЧ-спектроскопії, електронної сканувальної мікроскопії, а також електрометричних методів, зокрема вольтамперометрії, які надають вичерпну інформацію про особливості будови та окремі властивості обраних об'єктів дослідження;

- застосуванням логічних прийомів, що включають безпосереднє співставлення одержаних теоретичних та експериментальних результатів між собою з метою їх подальшого узагальнення та формулювання висновків;

- представництвом списку опрацьованих наукових джерел (138 позицій, з них більше 100 – іноземні та вітчизняні, видані після 2000 р.), які створили ґрунтовну теоретико-методологічну базу для проведення дослідження.

Успішність дисертаційної роботи Є.С. Осокіна також забезпечується її продуманою структурою, логічною послідовністю розділів та їх чітким формулюванням, поетапним використанням комплексної методики дослідження, що, у свою чергу, уможливлює послідовне вирішення завдань, окреслених дисертантом.

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, двох додатків та переліку посилань. 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 розділі 1 систематизовано літературні джерела та узагальнено інформацію, що стосується умов синтезу та результатів дослідження будови π -комплексів Купруму з ненасиченими органічними лігандами, а також квантово-хімічного моделювання їх структур та можливих електрохімічних реакцій. Зроблено висновок про те, що більшість π -комплексів Cu^+ з ненасиченими

органічними сполуками електрохімічно або препаративно виділялися раніше саме з неводних розчинів. Детально досліджено геометричну структуру синтезованих кристалічних π -комплексів Cu^+ із олефіновими сполуками та наведено характеристики їх кристалічної ґратки із зазначенням міжатомних відстаней для окремих зв'язків. Зазначено недостатню вивченість особливостей електронної будови таких структур. Також констатується наявність вкрай обмеженого кола робіт, що стосуються утворення π -комплексів Cu^+ у водних розчинах, які є перспективними для практичного використання, зокрема як антисептиків або інших бактерицидних препаратів. Обґрунтовано необхідність залучення квантово-хімічного моделювання, як одного з найбільш сучасних методів дослідження будови та реакційної здатності органометалічних сполук.

У розділі 2 описано використані у роботі методи дослідження, хімічні реактиви та умови їх застосування. Слід зауважити, що вибір квантово-хімічних розрахункових наближень є цілком обґрунтованим з точки зору специфіки об'єктів дослідження, які підлягали подальшому моделюванню, а також показано авторський внесок у розробку програмного забезпечення для оптимізації розрахункових процесів.

До розділу 3 увійшли результати квантово-хімічного моделювання ацидоаквакомплексів Купруму, одержані дисертантом особисто. На основі всебічного аналізу отриманих даних про електронну конфігурацію та енергетику об'єктів дослідження зроблено ряд важливих висновків. Зокрема, встановлено, що внутрішньосферні молекули води в значній мірі сприяють стабілізації ацидоаквакомплексів Купруму. Іони Cu^{2+} в присутності аніонів органічних кислот утримують до чотирьох молекул води, що узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про особливості будови сполук такого типу (іони Cu^+ – до трьох, атоми Cu^0 – до двох молекул, відповідно). Іони Cu^{2+} утворюють лише σ -комплекси і лише з аніонами. Іони Cu^+ утворюють переважно π -комплекси. Для Cu^0 σ -зв'язування в цілому не є характерним, тому тут також виявлено ряд стійких π -комплексів. Наведено детальний аналіз особливостей будови локалізованих структур з точки зору (d π -r π)-взаємодії з обома та одним

із атомів Карбону при подвійному зв'язку. Окремо розглянуто вплив молекул води на енергетичний стан координаційних взаємодій, зокрема відображено якісний та кількісний взаємозв'язок «структура-властивість», показано найбільш імовірний механізм стадії одно- та двоелектронного відновлення іонів Cu^{2+} .

У розділі 4 наводяться результати експериментальних досліджень дисертанта, а саме процесів хімічного та електрохімічного синтезу π -комплексів Cu^+ з малеїноювою кислотою. Показано, що при електрохімічному виділенні осадів шляхом катодного відновлення іонів Cu^{2+} з кислого розчину CuSO_4 у присутності малеїнової кислоти формується дрібнокристалічний порошок з розміром частинок до 1 мкм з високим вмістом металу (97,9 мас.%). При відновленні Cu^{2+} -іонів з такого розчину хімічним способом (відновник – металічний цинк), синтезується металорганічна дисперсія, в якій вміст металу знижується до 39,7 мас.%. Відмічається, що структура отриманого мікропорошку є аморфними конгломератами різної форми. Виходячи з результатів визначення їх елементного складу, даних термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії встановлено, що основним компонентом металорганічної дисперсії є комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$, як це і прогнозувалось теоретично. Спектрофотометрично підтверджено можливість синтезу π -комплексів Cu^+ з ненасиченими органічними кислотами шляхом контрольованої за потенціалом анодної іонізації міді.

3. Достовірність та наукова новизна здобутих результатів передусім обумовлюється тим, що елементи наукової новизни дослідження повною мірою відображені у змісті дисертаційного дослідження і підтверджені ґрунтовними висновками дисертанта. Особливу увагу варто звернути на наступні теоретичні положення та висновки, сформульовані автором.

У представленій роботі вперше з використанням QTAİM методу продемонстровано особливості $d\pi$ - $r\pi$ -зв'язування у π -комплексах Купруму в низьких ступенях окиснення, включаючи атомарну мідь та висвітлено вплив молекул води внутрішньої координаційної сфери на структуру та енергетику комплексів Купруму з малеїноювою, фумаровою та акриловою кислотами.

Дійсно, у критичному аналізі літературних джерел, що передували обговоренню власних результатів дисертанта, зазначалося, що більшість споріднених досліджень стосувалася у першу чергу неводних середовищ. Прояви додаткового стабілізуючого впливу молекул води, що були включені до складу теоретичних моделей у «явному вигляді», тобто як ліганди у внутрішній координаційній сфері, а також у формі поляризовуючого континууму, дозволили у значній мірі деталізувати стабілізаційні ефекти середовища на рівні структури та енергетики локалізованих комплексів з урахуванням особливостей застосовуваних квантово-хімічних розрахункових методів.

Автором зазначається, що у межах роботи вперше було виявлено деталі механізму електрохімічних процесів, які перебігають за безпосередньої участі ацидоаквакомплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами та розроблено методики препаративного синтезу π -комплексів Купруму і мідьорганічних дисперсій на їх основі. Долучення експериментальних методів дослідження з метою підтримки виробленої на початкових етапах дослідження загально-теоретичної концепції та пошук взаємозв'язку «структура-властивість» в цілому відповідає загальноприйнятим підходам до вивчення споріднених процесів, що включають хімічне або електрохімічне відновлення Купруму за стадійним механізмом одно- та двохелектронного приєднання.

Достовірність одержаних дисертантом наукових результатів не викликає сумніву. Дисертаційна робота виглядає цілісною та завершеною, містить у достатній мірі обґрунтовані теоретичні положення, що спираються на загальноприйняті уявлення про особливості обраних об'єктів та методів, а ступінь деталізації опису та графічного відображення результатів дослідження є достатнім для адекватного сприйняття викладеного матеріалу.

4. Повнота викладу результатів дисертаційного дослідження та наукових положень в опублікованих працях обумовлюється, перш за все, активною апробацією результатів дисертаційного дослідження у наукових публікаціях Є.С. Осокіна, зокрема у фаховому науковому виданні України категорії А, включеному до міжнародної наукометричної бази Scopus (3 статті),

у фаховій колективній монографії (1 стаття), в опублікованих тезах доповідей дисертанта (30 доповідей) на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях. Наукові здобутки автора підтверджуються та повною мірою відображаються в його наукових публікаціях.

5. Дискусійні положення дисертації та зауваження щодо її змісту.

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 графі 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.

6. Загальна оцінка дисертаційної роботи та її відповідність встановленим вимогам. Вищенаведені спірні положення мають дискусійний характер та не впливають на належний рівень дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії, що рецензується. Спірність окремих положень притаманна будь-якій креативній роботі, зокрема й науковій роботі, представлений на здобуття наукового ступеня доктора філософії із зазначеного напрямку дослідження. Тому автору пропонується у подальшому здійснити творчий пошук науково аргументованих відповідей на висловлені запитання та спірні положення даної роботи. Висловлені зауваження не стосуються основних положень дисертації, не ставлять під сумнів наукову новизну, теоретичну та практичну цінність роботи, особистий внесок автора, ґрунтовну методологічну базу, глибину та об'єктивність проведеного аналізу, достовірність отриманих результатів.

Дисертація **Осокіна Євгена Сергійовича** на тему «Електроодні 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, ступенем новизни, обґрунтованістю і достовірністю, науковою і практичною значущістю отриманих результатів, повнотою їх викладення в опублікованих дисертантом 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 і які висуваються до дисертацій доктора філософії. **Осокін Євген Сергійович** як автор цієї дисертації заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

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

Андрій ТОКАР

Підпис офіційного опонента засвідчую:

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



Юрій ТКАЛЧ