Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002847

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 12-08-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ по ДНУ №1126с від 20.09.2024 р.

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Курасова Юлія Денисівна
2. Yuliia D. Kurasova

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 31-08-2024

Спеціальність за освітою: 102 Хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 08.051.104 ID 6549 Курасова Ю.Д.

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 72, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 72, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.17.29.09

Тема дисертації:

1. Реакції хлорвмісних комплексів Купруму з ненасиченими органічними кислотами. Квантово-хімічний аналіз.

2. Reactions of chlorine-containing copper complexes with unsaturated organic acids. Quantum chemical analysis.

Реферат:

1. Дисертаційну роботу присвячено дослідженню електронної будови хлоридних ацидоаквакомплексів Cu+ з ненасиченими органічними кислотами у водному середовищі, з'ясуванню хімічних процесів за участі цих комплексів, визначенню кореляційних залежностей між розрахунковими та експериментальними параметрами для п-ацидоаквакомплексів Cu2+ з одноосновними та двохосновними карбоновими кислотами. У першому розділі проведений аналіз літературних джерел, в результаті якого було розглянуто особливості геометричної будови л-комплексів купруму(I) з ненасиченими органічними лігандами. У другому розділі описані використані у роботі теоретичні та експериментальні методи дослідження, хімічні реактиви та умови їх застосування. До третього розділу увійшли результати квантово-хімічного моделювання хлоридних

π-ацидоаквакомплексів з малеїновою кислотою. Для кластерів загального складу [Cu+(L)(Cl−)(H2O)n](H2O)2-n були показані закономірності сумісної дії σ- та π-лігандів на електронну будову і термодинамічні параметри ацидоаквахлорокомплексів 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 ± 1 кДж/моль) та органічним лігандом (130 ± 1 кДж/моль), які практично не залежать від природи кислоти. Приєднання до [Cu+(L)(Cl−)] молекул води є термодинамічно вигідним процесом (ΔEr = 10 – 60 кДж/моль), який сприяє переходу від σ-зв'язування центральним атомом аніонних форм органічних лігандів, до π-зв'язування. Стабільні π-комплекси [Cu+(L)(H2O)(Cl−)] існують з усіма формами досліджених кислот. В третьому розділі на підставі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання електронної будови аквакомплексів Cu2+, що містять аніони органічних кислот та хлорид-іони, було встановлено, що досліджуваний ряд органічних кислот утворює дві лінійні кореляційні залежності pK монозаміщених ацидоаквакомплекс Cu2+ від ефективного заряду центрального атома. Одна відноситься до аніонів одноосновних кислот, інша – до аніонів двоосновних кислот. З використанням параметрів відповідної pK, Z*(Cu2+)-залежності та результатів розрахунку Z*(Cu2+) визначено значення pK для акрилатних комплексів Cu2+, що дорівнює 1,778, відомості про яку у літературі відсутні. Проводилась оцінка ступеня зміни ефективного заряду іонів Cu2+ у комплексах [Cu2+(L)], в результаті чого для всіх лігандів була порівняна електродонорність в ряду: аніони органічних кислот (–51,95 %) > Cl−(–47,75 %) > H2O(–21,45 %). Однак, у полілігандних комплексах за рахунок утворення бідентатного гідрату L . H2O аніони органічних кислот поступаються хлорид-іонам. Було показано, що введення Cl−-аніонів у внутрішню координаційну сферу монозаміщених аніонами органічних кислот аквакомплексів Cu2+ призводить до закономірного послаблення зв'язків Cu2+–L. При цьому ступінь зменшення енергії зв'язування (Cu2+–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 Cu2+ аніонами хлору (з –4 до –30 кДж/моль). Це, а також те, що енергетичний ефект реакції приєднання Cl− до ацидоаквакомплексів Cu2+ з ненасиченими аніонами є ще більшим, досягаючи –62 кДж/моль у присутності фумарат-іонів, створює сприятливі початкові умови для синтезу змішаних ацидохлорокомплексів Cu2+. У четвертому розділі наводяться результати експериментальних (видимий–ультрафіолетовий діапазон) та теоретичних електронних спектрів π-комплексів Cu+ з малеїновою кислотою. Показано, оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu+, які забезпечують практично 100 % вихід за струмом цільового продукту. А саме потенціостатичний режим, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння, концентрація малеїнової кислоти 0,1 моль/л, (pH = 2), t° = 60° C.

2. The dissertation is dedicated to the investigation of the electronic structure of Cuσ acidoaquachlorocomplexes with unsaturated organic acids in an aqueous medium, elucidation of chemical processes involving these complexes, and determination of correlation dependencies between calculated and experimental parameters for σ-acidoaqua complexes of Cu2+ with monobasic and dibasic carboxylic acids. In the first chapter, a literature review was conducted, examining the features of the geometric structure of π-complexes of copper(I) with unsaturated organic ligands. In the second chapter, the theoretical and experimental methods used in the study, as well as the chemical reagents and conditions of their application, are described. The third chapter presents the results of quantum-chemical modeling of chloride π-acidoaqua complexes with maleic acid. For clusters of general composition [Cu+(L)(Clσ)(H2O)n](H2O)2−n, regularities of the combined action of σ- and π-ligands on the electronic structure and thermodynamic parameters of Cuσ acidoaqua chloride complexes were demonstrated. It was shown that anhydrous chloride complexes with molecules of unsaturated organic acids exhibit the best energetic characteristics. They achieve maximum values of binding energies between the central atom and the chloride ion (150 ± 1 kJ/mol) and the organic ligand (130 ± 1 kJ/mol), which practically do not depend on the nature of the acid. The attachment of water molecules to [Cuσ(L)(Clσ)] is a thermodynamically favorable process (ΔEr = 10 – 60 kJ/mol), promoting the transition from σ-bonding by the central atom to the anionic forms of organic ligands to π-bonding. Stable π-complexes [Cuσ(L)(H2O)(Clσ)] exist with all investigated acid forms. In the third section, based on the

analysis of the results of quantum-chemical modeling of the electronic structure of Cu2+ aqua complexes containing organic acid anions and chloride ions, it was established that the investigated series of organic acid forms two linear correlation dependencies of pKa monosubstituted acidoaqua complexes Cu2+ on the effective charge of the central atom. One relates to the anions of monobasic acids, and the other relates to the anions of dibasic acids. Using the parameters of the corresponding pKa, Z*(Cu2+)-dependence, and the results of calculating z*(Cu2+), the value of pKa for acrylic complexes Cu2+ was determined to be 1.778, for which information is absent in the literature. An assessment was conducted to determine the extent of the effective charge change of Cu2+ ions in [Cu2+(L)] complexes, as a result of which the electron-donating ability was compared for all ligands in the series: organic acid anions (−51.95 %) > Cl− (−47.75 %) > H2O (−21.45 %). However, in the polyligand complexes, due to the formation of a bidentate hydrate L . H2O, organic acid anions yield chloride ions. It was demonstrated that the introduction of Cl− ions into the inner coordination sphere of mono-substituted organic acid anion aqua complexes Cu2+ leads to a systematic weakening of the Cu2+−L bonds. The degree of reduction in bond energy (Cu2+−L) depends on the nature of the organic acid. For saturated structures, the difference in binding energy is in the range of 2−8 kJ/mol, while for unsaturated ones, it reaches up to 20 kJ/mol. Simultaneously, there is a change in the energy of the reaction of water molecule substitution in acidoaqua complexes Cu2+ by chloride anions (from −4 to −30 kJ/mol). This, along with the fact that the energy effect of the reaction of Cl− attachment to Cu2+ acidoaqua complexes with unsaturated anions is even greater, reaching −62 kJ/mol in the presence of fumarate ions, creates favorable conditions for the synthesis of mixed acidochlorocomplexes Cu2+. In the fourth chapter, the text continues with an analysis of maleate complexes of Cu□, including experimental (visible–ultraviolet range) and theoretical electronic spectra. Optimal conditions for the electrochemical synthesis of maleate complexes of Cu□ are shown, ensuring nearly 100 % yield of the target product. Specifically, a potentiostatic mode, an anode potential of 0.1 V relative to a silver chloride reference electrode, a concentration of maleic acid at 0.1 mol/L (pH = 2), and a temperature of 60 °C. The fifth chapter discusses the spectrophotometric and quantum-chemical determination of the composition of the obtained product [Cu□(H2O)3(HM□)] in an aqueous solution. The difference in absorption wavelengths for the π-bond of Cu□ with the sp2-hybridized carbon atom of the vinyl fragment of the maleate ion (around 400 nm) and the □-bond of Cu□ with the ionized carboxyl group (around 300 nm) is chosen as the diagnostic criterion for identifying the nature of the complex. For quantitative analysis, an A, C-dependence measured at 360 nm is proposed.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu+ with acrylic, maleic and fumaric acids / Y. D. Kurasova, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyy // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 4. – P. 530–536. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280
- 2. Quantum chemical modeling of Cu2+ acidochlorocomples containing anions of organic acids / Y. D. Kurasova, V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyy, Y.S. Osokin // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – Vol. 30, No. 1. – P. 44–51. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.253575
- 3. Electrochemical synthesis and spectrophotometric determination of maleinate complexes of Cu+ / Y. D. Kurasova, V. A. Polonskyy, V. F. Vargalyuk, Y.S. Osokin, O.V. Saievych // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32, No. 1. – P. 1–8. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.294751

- 4. Курасова Ю. Д. Моделювання реакцій утворення малеїнатних ацидоаквахлорокомплексів купруму(I) за участі [CuCl2(H2O)] / 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.
- 5. Квантово-хімічне моделювання л-комплексів [Cu+2Cl2(лL)2] з малеїновою 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 Cu2+ 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 [Cu+2Cl2(H2M)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 л-комплексів складу [Cu2Cl2L] з малеїновою 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 [Cu+2Cl–2(H2O)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 [Cu2Cl2(H2O)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 л-ацидоаквакомплексів 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 [CuCl2]- та [CuCl3]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 л-ацидоаквакомплексів Cu+ з малеїновою 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 л-ацидоаквакомплексів Cu+ з фумаровою або малеїновою 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 л-ацидоаквакомплексів 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 малеїновою 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 малеїновою 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 малеїновою 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 π-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 π-complexes of copper (I) with fumaric acid in aqueous solution / Y. D. Kurasova, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyy, O. V. Gurko // X Регіональна науково-практична конференціяї 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 Na[CuCl2] / 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 π-комплексів [Cu+2Cl2(πL)2] з малеїновою 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.

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами: 0119U100977, 0122U001464

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Полонський Володимир Анатолійович

2. Volodymyr A. Polonskyy

Кваліфікація: к.х.н., доц., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4810-2626

Додаткова інформація: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57204915478

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 72, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сливка Юрій Іванович

2. Yurii Slyvka

Кваліфікація: д. х. н., доц., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2751-2543

Додаткова інформація: Scopus ID: 7801691096; Web of Science ResearcherID: LHQ-5770-2024

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Токар Андрій Володимирович

2. Andriy V. Tokar

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-0374-8922

Додаткова інформація: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=54893654600

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Код за ЄДРПОУ: 00493675

Місцезнаходження: вул. Сергія Єфремова, буд. 25, Дніпро, Дніпровський р-н., 49600, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вишнікін Андрій Борисович

2. Andriy B. Vishnikin

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.02

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-0148-7845

Додаткова інформація: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602370128

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 72, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Плясовська Катерина Андріївна
2. Kateryna A. Pliasovska

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9100-8064

Додаткова інформація: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57194024441

Повне найменування юридичної особи: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Код за ЄДРПОУ: 02066747

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 72, Дніпро, Дніпровський р-н., 49045, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Пальчиков Віталій Олександрович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Пальчиков Віталій Олександрович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Чернявська Анна Юріївна
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна