

**Проект рішення спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії**

Спеціалізована вчена рада Донецького національного університету імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України, м. Вінниця, прийняла рішення про присудження Бахаловій Євгенії Анатоліївні ступеня доктора філософії галузі знань 10 «Природничі науки» на підставі прилюдного захисту дисертації «Бензойні кислоти як протонодонорні нуклеофіли в реакції з 2-(хлорметил)оксираном в присутності основ» за спеціальністю 102 «Хімія» 12 вересня 2023 року.

Бахалова Євгенія Анатоліївна,
1993 року народження,
громадянка України,
освіта вища: у 2017 році закінчила Донецький національний університет імені Василя Стуса і здобула кваліфікацію «Магістр» за спеціальністю 102 «Хімія».

У 2018 р. вступила до аспірантури Донецького національного університету імені Василя Стуса на кафедру неорганічної, органічної та аналітичної хімії за спеціальністю 102 «Хімія».

Дисертацію виконала в Донецькому національному університеті імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України, м. Вінниця.

Науковий керівник: Швед Олена Миколаївна, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса.

Здобувачка має 24 наукові праці: 4 статті у наукових періодичних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 20 тез доповідей, зокрема:

4. Бахалова С.А., Баспалько Ю. М., Швед О. М. Модифікація поведінки бензойних тетраакліамонів в реакції розкриття оксиранового циклу 2-

Статті у наукових періодичних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз:

1. Yutilova K.S., Bakhalova E.A., Shved E.N., Kravchuk A. V., Marchuk L.S. Nucleophilic epoxide ring opening in the system "epichlorohydrin – carboxylic acids – tetrabutylammonium iodide – solvent ($\epsilon = 15.1 \div 28.7$)". *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2023, 2, pp. 159-167.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-159-167

<http://www.vhht.dp.ua/uk/arhiv-2023-2/>

Keywords: epoxide, ring opening, system, acids, tetraalkylammonium salt, solvent polarity, temperature, reaction mechanism

2. Yutilova K.S., Bakhalova E.A., Shved E.N., Martseniuk N.S., Marchuk L.S. Structure effects and influence of solvent polarity on catalytic acidolysis of 2-(chloromethyl)oxirane. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, 2, pp. 148-154.

DOI:10.32434/0321-4095-2020-129-2-148-154

<http://www.vhht.dp.ua/uk/arhiv-2020-2/>

Keywords: 2-(chloromethyl)oxirane; Carboxylic acid; Nucleophilicity; Regioselectivity; Solvent polarity; Structural effect; Tetraalkylammonium halide

3. Bakhalova E.A., Kalinskyi O.M., Shved E.N., Yutilova K.S., Marchuk L.S., Zavydovskyi O.I., Didenko N.O. Carboxylic acids as proton-containing nucleophiles in the reaction with (chloromethyl)oxirane. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologi*, 2019, 6. P. 17-23.

DOI:10.32434/0321-4095-2019-127-6-17-23.

<http://www.vhht.dp.ua/uk/arhiv-2019-6/>

Keywords: Carboxylic acids of cyclic and linear structure; Chloromethyl)oxirane; Kinetics; Mechanism; Proton-containing nucleophile; Steric effect; Tetraalkylammonium carboxylate

4. Бахалова Є.А., Беспалько Ю. М., Швед О. М. Моделювання поведінки бензоатів тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу 2-

(хлорметил)оксирану карбоновими кислотами. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*. 2017. Том. 25. №2. С. 66-72.

http://nbuv.gov.ua/UJRN/vduch_2017_25_2_5 (Web of science)

Keywords: 2-(хлорметил)оксиран; бензоат-аніон; бензойна кислота; перехідний стан; квантово-хімічне моделювання; 2-(chloromethyl)oxirane; benzoate-anion; benzoic acid; transition state; quantum-chemical modeling; Density-functional theory

Тези доповідей, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Elena Shved, Yuliia Bespalko, Oksana Gorban, Kseniia Yutilova, Evgeniia Bakhalova. The Influence of Nanosized Zirconium (IV) Oxide on the Catalytic Curing of Epoxy Resin ED-20 with Isomethyltetrahydrophthalic Anhydride. IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2020). Sumy, Ukraine, 9-13 Nov. 2020 DOI: 10.1109/NAP51477.2020.9309566 (Scopus)
2. Бахалова Є. А., Казаков О. А., Швед О. М. Варіювання впливу полярності розчинника як метод дослідження механізму нуклеофільного розкриття циклу 2-(хлорметил)оксирану бензойною кислотою. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: матеріали II Міжнародної наукової конференції, м. Дніпро 20 травня 2023 р., Дніпро, 2023. С. 157.
3. Казаков О.А., Бахалова Є. А., Швед О. М., Книжник І. А. Карбоксилати та галогеніди тетраалкіламонію як каталізатори ацидолізу епіхлоргідрину. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: матеріали II Міжнародної наукової конференції, м. Дніпро 20 травня 2023 р., Дніпро, 2023. С. 156.
4. Казаков О. А., Бахалова Є. А., Швед О. М., Діденко Н. О. Каталітичне розкриття циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою при варіюванні полярності розчинника. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023): зб. тез доп.

VI Міжнар. (XVI Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 21-23 березня 2023 р. Вінниця, 2023. С. 54.

5. Доманський С. В., Швед О. М., Бахалова Є. А., Лісова Л. С. Феноліз епіхлоргідрину в умовах каталізу солями тетраалкіламонію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023): зб. тез доп. VI Міжнар. (XVI Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 21-23 березня 2023 р. Вінниця, 2023. С. 52.

6. Казаков О.А., Бахалова Є. А., Швед О. М. Вплив природи аніону тетраалкіламонієвих солей у каталітичному ацидолізі хлорметилоксирану бензойною кислотою. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2022): зб. тез доп. V Міжнар. (XV Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 22-24 березня 2022 р. Вінниця, 2022. С. 66.

7. Evgeniia Bakhalova, Elena Shved, Anna Mishchenko, Liliia Lisova. Effect of structure of benzoic acids on catalytic acidolysis of 2-(chloromethyl) oxirane. Open readings: March 15-18 Vilnius Lithuania. Vilnius University, 2022, P1-54, P. 158.

8. Бахалова Є.А., Швед О.М., Марчук Л. С., Опанасюк Л.Ф. Вплив полярності розчинника на реакційну здатність епіхлоргідрину в реакції з бензойними кислотами. Секція "Всеукраїнський симпозіум з органічної та медичної хімії, присвячений 80-річчю проф. В.Д.Орлова": зб. тез доп. всеукраїнської конференції наукових дослідників. м. Львів, вересень 19-25, 2021. Львів, 2021. С.54.

9. Євгенія Бахалова, Олександр Казаков, Юлія Вакулюк, Олена Швед Вплив природи каталізатора та полярності розчинника на швидкість ацидолізу хлорметилоксирану бензойною кислотою. Львівські хімічні читання – 2021: зб. тез доп. XVII наукової конференції, м. Львів, 31 травня - 2 червня, 2021, Львів, 2021. С. 020.

10. Гембарук В. В., Бахалова Є. А., Швед О. М., Янова К. В. Вплив тетраетиламоній йодиду на реакцію бензойної кислоти з епіхлоргідрином в тетрагідрофурани. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): зб. тез доп. IV

Міжнар. (XIV Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 23-25 березня 2021 р. Вінниця, 2021. С. 76.

11. Марчук Л. С., Міщенко А. О., Бахалова Є. А., Швед О. М. В Ацидоліз хлорметилоксирану 3-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 23-25 березня 2021 р. Вінниця, 2021. С. 84.

12. Evgeniia Bakhalova, Yulia Bespalko, Elena Shved The regioselectivity of asymmetric oxirane ring-opening by benzoate anion. Open readings: March 17-20 Vilnius Lithuania. Vilnius University, 2020, P1-54, P. 158.

13. Бахалова Є. А., Крисько Л. В., Вакулюк Ю. А., Швед О. М. Вплив полярності розчинника на каталітичну активність *n,n*-диметиланіліну і галогенідів тетраетиламонію у реакції хлорметилоксирану з бензойною кислотою. Проблеми та досягнення сучасної хімії: зб. тез доп. XXI наукової молодіжної конференції, м. Одеса, 7-8 травня 2020 р. Одеса, 2020. С. 10

14. Bakhalova E., Nembaruk V., Kazakov O., Shved E. The influence of the solvent polarity on the catalytic activity of tetrabutylamony chloride in the system "benzoic acid – chloromethylorine". Current chemical problems: book of abstracts of the III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists. March 25–27, 2020, Vinnytsia, 2020. P. 70.

15. Бахалова Є. А., Волос О. Я., Міщенко А. О., Ситник Н. С., Швед О. М., Діденко Н. О. Вплив природи каталізатору на співвідношення продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): зб. тез доп. III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 25–27 березня 2020 р., Вінниця, 2020. С. 75.

16. Марчук Л. С., Дідух О. М., Бахалова Є. А., Кулібаба І. І., Швед О. М. Солі тетраалкіламонія як каталізатори нуклеофільного розкриття оксирану бензойною кислотою: вплив природи йонів. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): зб. тез доп. III Міжнародної (XIII Української) наукової

конференції студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця 25–27 березня 2020 р., Вінниця, 2020. С. 91.

17.Бахалова Є.А., Швед О.М., Марчук Л.С. Сумісний вплив полярності розчинника та температури на каталітичний ацидоліз хлорметилоксирану бензойною кислотою. Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії: матеріали ювілейної XXV української конференції з органічної та біоорганічної хімії, м. Луцьк, 16-20 вересня, 2019 р., Луцьк, 2019. С.85.

18.Марчук Л.С., Бахалова Є.А., Мальцева Т.Ю., Кулібаба І.І., Швед О.М. Ацидоліз хлорметилоксирану бензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): зб. тез доп. II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 19–21 березня 2019 р., Вінниця, 2019. С. 91.

19.Бахалова Є.А., Швед О.М., Марчук Л.С. Бензойна кислота як протонівмісний нуклеофіл в реакції розкриття оксиранового циклу в присутності тетраалкіламонієвих солей. «Львівські хімічні читання – 2019»: XVII наукова конференція, м. Львів, 2-5 червня, 2019 р., Львів. 2019. С. 038.

20.Марчук Л. С., Бахалова Є.А., Калінський О. М., Швед О. М. Гексанова кислота як нуклеофільний реагент каталітичного розкриття циклу хлорметилоксирану. «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2018): зб. тез доп. I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 27–29 березня, 2018 р., Вінниця, 2018. С. 154.

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради.

Шендрик Олександр Миколайович, доктор хімічних наук, професор, декан факультету хімії, біології і біотехнологій, професор кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки Донецького національного університету імені Василя Стуса.

Зауважень немає.

Жильцова Світлана Віталіївна, кандидат хімічних наук, доцент, заступник директора навчально-наукового інституту розвитку академічного потенціалу Донецького національного університету імені Василя Стуса:

1. Для встановлення впливу природи каталізатора на досліджувану реакцію було обрано чотири каталізатори іонної природи (четвертинні амонієві солі) і лише один основної (третинний амін). Варто було б розширити спектр основ молекулярної будови.

2. В роботі відсутнє обґрунтування вибору співвідношень між епіхлоргідрином та тетрагідрофураном при їх використанні як бінарних розчинників.

3. В підрозділі 2.5 (с. 52) в описі методики кінетичного експерименту не вказано, яким чином визначався час гелеутворення композиції. Також у роботі відсутні пояснення спостережуваних закономірностей впливу зниження константи швидкості каталітичного потоку реакції ангідридного тверднення епоксидної смоли в присутності комплексу трифториду бору з бензиламіном за наявності в системі наночастинок оксиду цирконію.

4. В роботі на с. 62 зазначено, що порівняння «спостережуваних та каталітичних констант швидкості гексанової та бензойної кислот (табл. 3.3) показує, що реакційна здатність бензойної кислоти при різних концентраціях каталізатору майже вдвічі більша, ніж у гексанової». Проте в роботі відсутнє пояснення спостережуваних відмінностей.

5. Число значущих цифр, наведених для величини константи швидкості та її похибки не завжди співпадають: « $6,11 \pm 1,1$ » (табл. 3.3, с. 63), « $8,05 \pm 1,1$ » (табл. 3.4, с. 64). Аналогічно – у випадку енергії активації реакції « $(22,1 \pm 0,71)$ » (рівняння 4.4, с. 103), « $70,5 \pm 3$ » (табл. 4.6, с. 104). Крім того, в роботі не наведено похибки визначення енергії Гіббса на с. 79–81 (табл. 3.8, 3.9, 3.10).

6. В роботі на с. 91 наведено питому електропровідність тетрабутиламонієвих солей в ЕХГ від радіусів аніонів і катіонів солі (табл.

3.16), після якої наведено рівняння (3.13), проте в тексті роботи відсутні аналіз даних таблиці та представлено математичного виразу.

7. Є зауваження до оформлення роботи:

1) у роботі двічі пронумеровано як «1.1.1» два підпункти з різними назвами (с. 26 і с. 28);

2) на рис. 3.1 (с. 60) вісь абсцис позначена як « $t \cdot 10^{-3}$ », проте на аналогічній залежності на рис. 3.2 – « t »;

3) надто дрібний шрифт підписів осей на рис. 3.3 (с. 61) утруднює сприйняття даних, наведених на рисунку;

4) підпис горизонтальної осі на рис. 3.16 містить позначення « $S\# 103$, кДж/моль·К», яке доцільніше було б представити у вигляді « $S\#, Дж/(моль \cdot К)$ »;

5) В тексті роботи зустрічаються технічні помилки, наприклад: «механіз» (с. 39), «за допомогою програмі» (с. 55), «лімітуючи стадія» (с. 62) тощо, невдалі формулювання, наприклад: «при каталізі комплексом бензиламін·BF₃ в присутності наночасток ZrO₂ та без участі нанокompозита» (с. 20), «вихід а-Р продукту зменшується, коли аніон змінюється з гідроксиду натрію на гідрофосфат натрію на хлорид натрію» (с. 27).

Оковитий Сергій Івінович, доктор хімічних наук, професор, ректор Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара:

1. У розділі 1.1 «Вплив структури реагентів на швидкість реакції» (с.26-30) не систематизовано дані із впливу структури оксиранів на їх реакційну здатність.

2. Аналіз експериментальних даних (розділ 3) щодо впливу температури на швидкість реакції показав наявність ізокінетичних реакційних серій у розчиннику ЕХГ:ТГФ (співвідношення компонентів 1:1 за об'ємом) (с. 82 рис. 3.15, с. 84 рис. 3.17). З наведених даних не зрозуміло, чи спостерігаються подібні серії в інших досліджених розчинниках.

3. В роботі використані солі, для яких слід було навести інформацію стосовно типу іонних пар, що можуть утворитись у розчинниках з

досліджуваною діелектричною проникністю (с.88-91), а залежність питомої електропровідності солей від суми радіусів іонів (с.91 рівняння (3.13)) бажано було проаналізувати для всіх розчинників (с. 90 табл. 3.15), а не лише для епіхлоргідрину.

4. Квантово-хімічне моделювання розкриття циклу епіхлоргідрину проведено для двокомпонентної системи «2-(хлорметил)оксиран – бензоат-аніон» у газовій фазі (розділ 4.1 с.93-99), а експериментальні дослідження здійснено за участю карбонових кислот у розчиннику. Тому квантово-хімічне моделювання слід було б доповнити розрахунками у трикомпонентній системі з урахуванням наявності розчинника.

5. При виводі кінетичних рівнянь в матеріальному балансі за кислотою слід було врахувати концентрацію аніона кислоти (розділ 4, с.107, рівняння (4.12).

6. Є деякі зауваження до оформлення:

- До схем 1.1, 1.2, 1.4 слід було навести назви.
- На рис. 3.1 на вісі абсцис позначено « $t \cdot 10^3$ », проте в аналогічній залежності на рис. 3.2 вказано « t ».
- Однакові назви бажано наводити однаково у всьому рукопису. Так, назви ізомерних продуктів розкриття циклу як «нормальний» і «аномальний» написано в лапках (наприклад, с. 18), проте іноді без такого виділення (с.37).

Онисько Михайло Юрійович, доктор хімічних наук, доцент, завідувач кафедрою органічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»:

1. Відомо що, двохпоточні механізми можуть бути викликані різними причинами. Серед них участю в одному із потоків розчинника або протонів кислоти, перебіг процесів ізомеризації, рацемізацією або асоціацією. Яким чином у Вашому дослідженні було доведено, що один із потоків некаталітичний?

2. Різний кут нахилу на рис.3.15 $\ln k=f(1000/T)$ свідчить про вплив природи каталізатора на енергію активації та енергію Гіббса утворення активованого комплексу. Який фактор ентальпійний чи ентропійний в такому випадку є визначальним?

3. Дані з ідентифікації та доказу будови продуктів реакцій не є повними. Бажано було б навести дані ЯМР- чи ІЧ-спектрів для всіх виділених продуктів реакції (розділ 4.2, с. 100-105).

4. При проведенні досліджень бажано було використовувати фононові електроліти і підтримувати іонну силу розчину сталою.

5. У роботі зустрічаються описки та граматичні помилки. Серед помилок треба відмітити, що схема 1.2 розірвана на дві сторінки (с.29 та с.30). Наведеному механізмі розкриття циклу (с. 109) відсутня метиленова група. Для посилань 115 та 116 не наведено назву работ на с.129.

Галстян Андрій Генрійович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри промислової фармації Київського національного університету технологій та дизайну:

1. У літературному огляді відсутній розділ із практичного застосування оксиранів, хоча у актуальності роботи вказано про широке використання цієї реакції у різних галузях промисловості, біохімічних процесах, а в самій роботі проведені експериментальні дослідження кінетики затвердіння епоксидних смол.

2. При аналізі впливу структури кислотного реагенту у реакції ацидолізу епіхлоргідрину (розділ 3.2) дослідження проведені для каталізаторів лише іонної природи – солей тетраалкіламонію, у той час як вплив температури, полярності розчинника проаналізовано не лише для реакційних серій за участю солей, але і третинного аміну. На скільки висновки, що зроблені у розділі 3.2, є загальними для каталітичних систем з обома типами досліджених каталізаторів?

3. В апротонних розчинниках з невеликими значеннями діелектричної проникності існує велика ймовірність утворення асоціатів. Чи оцінювали Ви

таку ймовірність теоретичними розрахунками за Б'єррумом або Фуосом та експериментально, наприклад, методом електронної спектроскопії?

4. Для визначення ізопараметричних точок в ізокінетичних серіях (с.78-84), слід було використовувати багатопараметрові кореляційні рівняння з перехресним членом.

5. Є технічні зауваження до оформлення роботи. Так, в роботі є два підрозділи 1.1.1 (с.15): на рис. 3.12 та 3.13 (с. 76, 77) не наведено коефіцієнт кореляції для прямих. Зустрічаються невідлі вирази, зокрема «амінокислотний оксиран» (с. 45, підпис до рис. 1.2).

Після відповіді здобувачки, зауважень немає.

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» — членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада присуджує Бахаловій Євгенії Анатоліївні ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої вченої ради

Олександр ШЕНДРИК

