

**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 Дувановій Еллі Сергіївні ступеня доктора філософії галузі знань 10 «Природничі науки» на підставі прилюдного захисту дисертації «Паравольфрамат-аніони в складі іонних пар з Mn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} в розчині з низькою кислотністю та в складі солей» за спеціальністю 102 «Хімія» 22 червня 2023 року.

Дуванова Елла Сергіївна,
1994 року народження,
громадянка України,

освіта вища: у 2018 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: Розанцев Георгій Михайлович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса.

Здобувачка має 17 наукових праць: 5 статей у наукових періодичних виданнях, одна з яких входить до першого (Q1) і дві до третього (Q3) кватилів і які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 1 патент на корисну модель; 11 тез доповідей, зокрема:

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

1. Radio, S. V.; Melnik, N. A.; Ivantsova, E. S.; Baumer, V. N. Crystal structure of double sodium-copper(II) paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Structural Chemistry*. 2014. 55 (5), pp 879–886. DOI: 10.1134/S0022476614050126 (Scopus)

<https://link.springer.com/article/10.1134/S0022476614050126>

Keywords: Paratungstate B anion; Isopolytungstate; Crystal structure; FTIR spectroscopy; Single crystal X-ray diffraction study.

2. Ivantsova, E. S.; Radio, S. V.; Rozantsev, G. M.; Shved, E. N. Aquapolytungstates of D-metals in a solution with acidity $Z=1.00$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. 6, pp 34–41. DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-34-41 (Scopus)

<http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2018/6/Ivantsova.pdf>

Keywords: Mathematical modeling; d-metal aquapolytungstate; Paratungstate-anion; Mixed paratungstate B-hydroxides; IR spectroscopy.

3. Duvanova, E. S.; Mariichak, A. Yu.; Baumer, V. N.; Rozantsev, G. M.; Radio, S. V. Crystal structure of double sodium-copper(II) paratungstate B, $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, and mixed copper(II) paratungstate B-hydroxide, $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Structural Chemistry*. 2021. 62 (3), pp 404–414. DOI: 10.1134/S0022476621030045 (Scopus)

<https://link.springer.com/article/10.1134/S0022476621030045>

Keywords: Paratungstate B anion; Isopoly tungstate; Copper (II); Crystal structure; FTIR spectroscopy; X-ray single crystal analysis.

4. Duvanova, E. S.; Popova, A. V.; Rysich, A. V.; Radio, S. V.; Rozantsev, G. M. Synthesis of Mn(II)-containing paratungstate B from aqueous solutions acidified by acetic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021. 2, pp 39–48. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-39-48 (Scopus)

<https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2021/2/Duvanova.pdf>

Keywords: Ionic equilibrium; Isopoly compound; Paratungstate B anion; Manganese(II); Differential thermal analysis; FTIR spectroscopy; Single crystal X-ray analysis.

5. Duvanova, E.; Krasnou, I.; Krumme, A.; Mikli, V.; Radio, S.; Rozantsev, G.; Karpichev, Y. Development of functional composite Cu(II)-polyoxometalate/PLA with antimicrobial properties. *Molecules*. 2022. 27, 2510. DOI: 10.3390/molecules27082510 (Scopus)
<https://www.mdpi.com/1420-3049/27/8/2510>

Keywords: Polyoxometalate; Copper(II) paratungstate B; Poly(lactic acid); Antimicrobial surfaces; Composite films.

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:

6. Пат. України на корисні модель 149900. Спосіб одержання кристалічної солі подвійного натрію-мангану(II) поліоксовольфрамату. Дуванова Е.С., Розанцев Г.М., Радіо С.В. (Україна) Заявка u2021 01627 від 29.03.2021, МПК C01G 41/00, C01G 45/00 (2021.01), дата публікації 15.12.2021, Бюл. № 50. – 5 с. (Володілець: Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021 (UA)).

Тези доповідей, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Іванцова, Е. С.; Кравчук, Ю. В.; Поповська, О. Ю.; Циба, І. О.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Змішані солі купруму та цинку з паравольфрамат Б – аніоном. Тези доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2018, с 92.

8. Іванцова, Е. С.; Кравчук, Ю. В.; Розанцев, Г. М.; Радіо, С. В. Синтез подвійних солей кобальту з паравольфрамат Б – аніоном. Тези доповідей XIII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, присвяченої 100-річному ювілею Національної академії наук України, 2–

4 травня 2018 р. Харків: НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 2018, с 49.

9. Іванцова, Е. С.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М.; Швед, О. М. Акваполівольфрамат d -металів в розчині з $Z = 1,00$. Тези доповідей ХХ Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України; 17-20 вересня 2018 р. Дніпро: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2018, с 38.

10. Поліщук, О. Р.; Дуванова, Е. С.; Кравчук, Ю. В.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Солі мангану з паравольфрамат Б – аніоном. Тези доповідей ІІ Міжнародної (ХІІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 19–21 березня 2019 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2019, с 59.

11. Дюбанов, В. В.; Дуванова, Е. С.; Поліщук, О. Р.; Попова, А. В.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Поліоксовольфрамат кобальту в підкислених розчинах і твердій фазі. Тези доповідей ІІІ Міжнародної (ХІІІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25–27 березня 2020 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2020, с 49.

12. Дуванова, Е. С.; Савчук, Ю. В.; Поліщук, О. Р.; Рисіч, А. В.; Лучко, М. В.; Печаліна, Є. І.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Взаємодія катіонів мангану з підкисленим до $Z=1,00$ розчином натрію ортовольфрамату. Тези доповідей ХХІ Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії», 7–8 травня 2020 р. Одеса: Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 2020, с 18.

13. Ella Duvanova; Serhii Radio; Georgiy Rozantsev. Interaction of Copper(II) with acidified sodium orthotungstate aqueous solutions. Abstract of the 64rd International conference for students of physics and natural sciences, 16–19 march 2021. Faculty of Physics, Vilnius University, Lithuania, 2021, p 391.

14. Печаліна, Є. І.; Дуванова, Е. С.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Взаємодія в розчині $\text{Cu}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,17$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ моль/л). Тези доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 23–25 березня 2021 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2021, с 65.

15. Ella Duvanova; Denys Bondar; Illia Kransou; Georgy M. Rozantsev; Yevgen Karpichev. Functional antimicrobial surfaces with Cu(II) polyoxotungstates. Abstract of the 15th International Caparica Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications 2022, 24th – 27th January 2022, Caparica, Portugal, p 207.

16. Велічко, М. П.; Дуванова, Е. С.; Радіо, С. В.; Розанцев, Г. М. Ізополівольфрамат купруму(II) в розчині при $Z = 1,17; 1,25; 1,33$: методи добування та антимікробні властивості. Тези доповідей V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 22–24 березня 2022 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2022, с 41.

17. Ella Duvanova; Illia Krasnou; Ivan Knyzhnyk; Serhii Radio; Yevgen Karpichev. New antimicrobial Cu(II)-polyotungstate/polylactic acid films. Abstract of the Graduate school of functional materials and technologies 2022, 17th – 18th May 2022, Tallinn, Estonia, p 15.

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.

Гетьман Євген Іванович, доктор хімічних наук, професор, старший науковий співробітник НДЧ Донецького національного університету імені Василя Стуса:

1. На діаграмах розподілу (с. 87) не показано, як змінюється мольна частка катіонів d-металів ($M^{2+} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$). Було б доречно навести ці дані, оскільки у вихідному розчині співвідношення $C(WO_4^{2-}) : C(M^{2+}) = 6 : 1$, а в іонних парах таке співвідношення становить 12 : 1.

2. Слід було вказати чому для досліджень з наступним моделюванням вибрано метод рН-потенціометрії, а не деякі із сучасних спектральних методів.

3. Не пояснено дуже великі величини термодинамічних характеристик утворення йонних пар між двозарядними катіонами та гідратованими паравольфрамат-аніонами табл. 4.1 і табл. 4.3.

4. Не наведено похибки визначення стандартних енергій Гіббса утворення йонних пар ($\Delta_r G_{f, 298,15}^0$) на с. 97.

5. Не зрозуміло чому в Розділі 5 на рисунках зображення поверхні порошку солей в характеристичному рентгенівському випромінюванні наведено дані для кисню, а в таблицях мольного співвідношення елементів Кисень відсутній.

6. В розділі 4.2 не проаналізовано залежність констант утворення йонних пар від фізичних характеристик катіону таких як радіус, потенціал іонізації тощо.

7. Під час вивчення термолізу солей (с. 109, 114, 127, 133, 143) бажано було б підтвердити продукти на проміжних стадіях фізико-хімічними методами, наприклад ІЧ-спектроскопією.

8. Деякі абзаци дуже великі за розміром і наведена в них інформація важко сприймається, мало смисл розбити їх на декілька абзаців.

Штеменко Олександр Васильович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету (Дніпро):

1. Бажано було б підтвердити наявність ОН-груп у складі паравольфраматів В купруму(II) і кобальту(II) методом ПМР.

2. Мало сенс перевірити можливість утворення іонних пар з катіонами Na^+ , яких дуже багато в розчині.

3. При розрахунках констант утворення сольватних іонних пар треба було враховувати $\Delta_r G^0$ гідратації с. 101 (рівн. 4.13, табл. 4.7).

4. З роботи не зовсім зрозуміло, яким чином відбувається утворення йонних пар в інтервалі кислотності 1,00-1,42. Спочатку утворення йонної пари, а потім протонування паравольфрамат-аніону, чи спочатку протонування паравольфрамат-аніону, а потім утворення йонної пари.

5. Зауваження, яке є не суттєвим і не впливає на враження від роботи. Не зрозуміло, чим обумовлений вибір штаму бактерій, грам-негативні бактерії *E. coli*. Доцільно було б провести тести ще із використанням грам-позитивних бактерій *S. aureus*.

Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету:

1. В ІЧ-спектрах не пояснено наявність смуг в інтервалі $\nu = 1000-1200 \text{ cm}^{-1}$.

2. Для іонних пар з протонованим паравольфрамат Б - аніоном не визначено константи утворення ($\lg\beta$) та стандартні енергії Гіббса (ΔG^0_x) утворення йонної пари (с. 98, табл. 4.4).

3. В тексті дисертації при обговоренні електронних спектрів не враховано нітрато-групи (рис. 3.11, рис. 3.12).

4. Доцільно було б наводити методики розробки композитних матеріалів у розділі 2, замість підрозділу 6.2 (с 171).

5. Бажано було б дослідити розподілення частинок не тільки на поверхні рис 6.6 і рис. 6.7, с. 173, а й всередині матеріалів із використанням методу трансмісійної електронної мікроскопії.

6. Не проведено аналіз довжин зав'язків у вольфрам-кисневому остові в залежності від природи катіону d-металу.

7. Має сенс наводити значення теоретичних констант утворення β у формі $\lg\beta$, а також навести графік залежності $\lg\beta$ від йонного радіусу $r(\text{Å})$ для легшого сприйняття та порівняння констант (с. 101).

Сливка Юрій Іванович, доктор хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії, старший дослідник Львівського національного університету імені Івана Франка:

1. В дисертації було б добре окремо представити детально структуру паравольфрамат Б – аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ і вказати потенційно можливі місця локалізації атомів Н і зазначити, як місце їх розташування впливає чи не впливає на координацію аніону до катіонів d-металів.

2. На жаль, так і не зрозуміло, чому, незважаючи на підтвердження існування у розчині протонованих форм $\text{H}_a[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-a)-}$ та іонних пар $\text{M}(\text{OH})_b^{(2-b)+}$, $\text{H}_a[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ (із суттєво низькими значеннями стандартних енергій Гіббса їх утворення), із розчину зовсім не кристалізуються кислі солі d-металів з паравольфрамат Б-аніоном. Можливо, кислі солі, як більш розчинні форми, залишаються у покристалізаційному розчині. Чи робились спроби проаналізувати відповідні покристалізаційні розчини або ж суміші солей (можливо шляхом проведенням рентгенофазового аналізу) після повного упарювання розчину?

3. Не вказано практичних виходів одержаних солей. Не зовсім зрозуміло також, чому для дослідження утворення сполук паравольфрамат-аніонів з Mn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} використовувались різні солі d-металів ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), можливо доцільно було використати всі солі відповідних нітратів або ще краще ацетатів?

4. Часто не зовсім вдало використано вираз "...підкисленні(я) розчину натрію ортовольфрамату в присутності катіонів металів..", адже у всіх випадках спочатку підкислювався розчин Na_2WO_4 до відповідного значення Z, а після цього вже додавався розчин солі d-металу.

5. Було б добре зазначити, як саме вдалось ідентифікувати жовті монокристали $K_6Mn_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 17H_2O$ (1) та жовті монокристали $K_6Mn_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$ (2), які одержані з одного і того самого розчину, в якому концентрація K^+ суттєво перевищувала концентрацію Na^+ .

6. Якщо детально проаналізувати досліджену в роботі кристалічну структуру $Na_2Cu_3(CuOH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ то атом $Cu(3)$ не може координувати OH -групу (як стверджує авторка “*Біпіраміди, що містять атоми $Cu(3)$ і $Cu(4)$ відрізняються помітним подовженням аксіальних відстаней... і це нашоє на думку, що OH -групи координовані цими атомами*” (стор. 157)), оскільки аксіальні атоми O на відстані $2,739 \text{ \AA}$ поліедру $Cu(3)$ належать саме до двох октаедрів $[W(2)O_6]$. Окрім того, OH -група, зазвичай, є містковою і одним із таких підтверджень є згадана кристалічна структура $Cu(OH)_2$, де місткові O є одночасно і екваторіальними ($Cu-O$ $1,948(3)$, $1,972(3) \text{ \AA}$) і аксіальними ($Cu-O$ $2,356(5)$) донорними центрами. В структурі $Na_2Cu_3(CuOH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ привертає до себе увагу двократна позиція $Cu(4)$ (всі інші атоми Cu посідають однократну позицію). Поява двократної позиції $Cu(4)$ пов’язана із виникненням центросиметричних пар $\{(W)O(H_2O)_3Cu(\mu_2-OH)_2Cu(H_2O)_3O(W)\}$ із містковими OH -групами (атом $O13$, $Cu(4)-O(13)$ $1,931$, $1,993 \text{ \AA}$), що і підтверджує локалізацію груп OH в структурі подвійної солі натрію-купруму(II) з паравольфрамат Б – аніоном, а також узгоджується із вказаним в дисертації оточенням аніону біядерними октаедрами $\{Cu(4)(\mu-OH)_2(H_2O)_3O\}$ та октаедрами $\{Cu(3)(H_2O)_4O_2\}$. При цьому, вжитий у роботі термін “біядерні октаедри” $\{Na(\mu-H_2O)_2(H_2O)_3O\}$, та “біядерні октаедри” $\{Cu(4)(\mu-OH)_2(H_2O)_3O\}$ не зовсім зрозумілий.

7. Не зовсім зрозумілим є висновок 2 до Розділу 5 “ 2. Вперше синтезовано вісім солей...”, адже $Na_2Cu_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 22H_2O$ раніше вже був виділений (в інший спосіб), для $Na_2Cu_3(CuOH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ є відомий ізоструктурний $Na_2Cu_3(CuOH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 34H_2O$ (посилання [25]). Можливо слід було деталізувати, що вперше синтезований із мономерних ортовольфрамат-аніонів WO_4^{2-} .

8. Як і в будь-якій великій роботі, не обійшлося і без незначних граматичних помилок, наприклад “ в розчинах у різною із різною іонною силою. (ст. 87)”, “...і є менш енергозатратною...” (ст. 135)”.

Після відповіді здобувачки, зауважень немає.

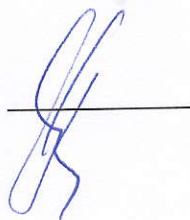
Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» 0 членів ради.

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

Голова спеціалізованої вченої ради



Олександр ШЕНДРИК

Підпис Олександра Шендрика
засвідчує

