

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
Кордиша Олексія Миколайовича
на тему: «Полівольфрамат двозарядних катіонів s- та d- металів»,
поданої на здобуття ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. Оцінка роботи здобувача у процесі підготовки дисертації і виконання індивідуального плану навчальної та наукової роботи

Аспірант КОРДИШ Олексій Миколайович виконав у повному обсязі Індивідуальний план ОНП підготовки доктора філософії. Освітня програма обсягом 40 кредитів ECTS виконана у повному відповідності до Навчального плану. Успішно складено наступні дисципліни:

Рік	Семестр	Назва дисципліни	Оцінка
I	1	Методологія та організація наукових досліджень (включаючи модуль “Academic Writing”) (Екзамен)	93 (A)
		Іноземна мова професійного спрямування (Залік)	90 (A)
	2	Філософія науки (Екзамен)	93 (A)
		Іноземна мова професійного спрямування (Екзамен)	88 (B)
		Педагогіка вищої школи (Залік)	78 (C)
II	3	Методи наукових досліджень в хімії (Екзамен)	98 (A)
		Філософські проблеми хімії (Залік)	90 (A)
		Поліоксометалати (Залік)	90 (A)
	4	Нові речовини та матеріали (Екзамен)	95 (A)
		Методи комп'ютерної хімії. Моделювання рівноваг в розчині (Залік)	90 (A)
		Практикум викладача-дослідника (Залік)	98 (A)

Всі заплановані види робіт було виконано своєчасно. Здобувач плідно співпрацював із науковим керівником протягом усього терміну навчання в аспірантурі.

2. Актуальність теми дослідження

Ізополівольфрамат відіграють важливу роль у медицині, електроніці, промисловому органічному синтезі, аналітичній хімії, нанотехнологіях, матеріалознавстві тощо. Наявна інформація свідчить про потенціал використання поліоксовольфраматів двозарядних катіонів s- та d- металів в якості каталізаторів в промисловому органічному синтезі, сорбентів, іонних провідників, компонентів протипухлинних та антибактеріальних препаратів, напівпровідникових матеріалів. Цілком ймовірно, що нові паравольфрамат цих катіонів, умови синтезу яких доволі складні та ще недостатньо досліджені, а будова обіцяє бути цікавою, можуть розширити ці області застосування. Незважаючи на це, станом на сьогодні відомості про синтез та властивості сполук кальцію, стронцію, барію, кадмію з полівольфрамат аніонами є досить обмеженими, що викликано відсутністю надійних даних про поведінку у водному розчині ізополівольфрамат аніонів у присутності катіонів цих металів. Враховуючи вищевикладене, моделювання

рівноваг, розробка та удосконалення методик синтезу, дослідження будови та властивостей поліоксовольфраматів s- та d-металів, які були проблемною задачею, у великому ступеню вирішені, що свідчить про актуальність теми дисертаційного дослідження Кордиша О.М., а отримані в ній результати забезпечують розвиток сучасної хімії поліоксометалатів.

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано згідно з тематикою наукових досліджень Донецького національного університету імені Василя Стуса у рамках фундаментальних держбюджетних НДР: «Поліоксометалати, ортованадати та оксіортосилікати перехідних металів і лантанідів для створення новітніх матеріалів» (МОН України; №0119U100025; 2019–2021 рр.); «Сполуки d-та f-металів із поліоксометалат-аніонами та прогнозування взаємодії у складнооксидних системах» (МОН України; №0122U000762; 2022–2024 рр).

У рамках тем автором проведено моделювання рівноваги поліоксовольфрамат-іонів у розчині, розраховано термодинамічні характеристики, побудовано діаграми розподілу іонів, на основі яких запропоновано оптимальні методики синтезу ізополівольфраматів із підкислених розчинів, проведено синтез сполук поліоксовольфрамат аніонів із двозарядними катіонами s- та d-металів, визначено склад синтезованих солей за допомогою методів хімічного елементного аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу (EDX), ідентифіковано аніони в їх складі методом ІЧ та КР спектроскопії та встановлено кристалічну структуру сполук методом рентгеноструктурного аналізу.

4. Обґрунтованість наукових положень та висновків

Наукові положення, висновки і рекомендації, одержані здобувачем особисто і знайшли відображення в наукових публікаціях автора. Із наукових праць, опублікованих у співавторстві, у дисертації використано лише ті положення, ідеї та висновки, які є результатом самостійної роботи здобувача. В своїй роботі Кордиш Олексій Миколайович використав низку сучасних методів наукового дослідження, а саме: математичне моделювання, розрахунок термодинамічних констант методом Пітцера, синтез солей поліоксовольфраматів із водних розчинів, визначення складу солей методами хімічного елементного аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу (EDX), ідентифікація аніонів у складі солей методом ІЧ та КР спектроскопії, встановлення кристалічної будови сполук методом рентгеноструктурного аналізу тощо. Кваліфіковане їх використання дозволило аспіранту отримати експериментальні результати, надійність яких не викликає сумніву, і зробити обґрунтовані висновки, що забезпечило особистий внесок у дослідженні стану поліоксовольфрамат іонів у підкислених водних розчинах та визначенні термодинамічних констант утворення іонних асоціатів між двозарядними катіонами s- та d- металів та поліоксовольфрамат аніонами. В свою чергу це дало змогу прогнозувати оптимальні умови синтезу сполук, а на основі аналізів достовірно провести ідентифікацію виділених речовин. Крім того підтвердженням достовірності наукових положень виступає також глибоке опрацювання здобувачем значної інформаційної бази дослідження, яку складають публікації вітчизняних та іноземних вчених в області поліоксометалатів.

5. Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження.

Вперше досліджено процеси поліконденсації в підкислених водних розчинах ортовольфрамат аніону за присутності двозарядних катіонів s- та d- металів ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}$), що дозволило:

- запропонувати нові моделі, що описують стан іонів у розчинах $M^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ та показати, що в системах за присутності двозарядних катіонів s- та d- металів відбувається утворення іонних пар між ними та ізополівольфрамат аніонами;
- показати, що в неочікувано широкому інтервалі кислотності $Z = 1,00 \div 1,45$ в складі іонних пар присутні тільки паравольфрамат аніони, що дозволило пояснити утворення паравольфраматів двозарядних катіонів при синтезі;
- вперше визначити логарифми концентраційних і термодинамічних констант утворення та стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $M(OH)_b^{(2-b)+}$, $[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}$, а також оцінити термодинамічну ймовірність перебігу реакцій їх утворення та стабільність паравольфрамат аніону в широкому діапазоні кислотності;
- побудувати діаграми розподілу у діапазоні кислотності $Z = 0,60 \div 2,00$, визначити зони домінування ізополівольфрамат аніонів, встановити оптимальні області кислотності для синтезу солей із потрібним аніоном, розробити нові, прості, набагато менш енерговитратні методики синтезу;
- синтезувати за новими методиками 4 відомих паравольфраматів $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_4Na_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Sr_{4,5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, та 7 вперше синтезованих $Ba_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Na_2Ba_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Na_4Ba_2H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 28H_2O$, $Cd_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 25H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 33H_2O$, $Ca_2Na_6[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 38H_2O$, $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$;
- структурно охарактеризувати $Sr_{4,5}Na_{0,5}H_{0,5}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$, $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$.

6. Теоретичне та практичне значення отриманих результатів і рекомендацій про їх використання.

Отримані результати сприяють розвитку теоретичної та експериментальної бази хімії поліоксометалатів і можуть бути корисними для подальших досліджень у цій галузі, а також для викладання курсів неорганічної та координаційної хімії у ЗВО.

Дані, отримані з моделей стану іонів у розчині, що можуть бути включені до бази даних термодинамічних величин (Standard Reference Data, NIST), дозволяють аналізувати та прогнозувати термодинамічні характеристики утворення ще не вивчених іонних пар між аніонами ізополівольфрамату та катіонами s- та d- металів. Формування в широкому інтервалі кислотності іонних пар за участю паравольфрамат аніонів відкрило можливість розробити нові оптимальні методики синтезу паравольфраматів з двозарядними катіонами. З застосуванням нових методик вже було синтезовано 11 сполук, 7 з яких синтезовано вперше, і є можливість добувати паравольфраматів з іншими катіонами. Результати

рентгеноструктурних досліджень готуються для депонування в Кембриджському центрі кристалографічних даних (CCDC), а їх CIF-файли можуть служити довідковим матеріалом.

7. Оцінка структури дисертації, мови та стилю викладення.

Текст дисертації викладено і оформлено у відповідності до Вимог до оформлення дисертації, затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р., № 40, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 03.02.2017 р. за № 155/30023, та за змістом відповідає п.6 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 12.01.2022 р., № 44.

Текст дисертації викладено українською мовою, подано логічно та послідовно, грамотною академічною мовою. Стилїстика викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій – забезпечують легкість і доступність їх сприйняття та відповідають вимогам, які висуваються до дисертацій здобувачів ступеня доктора філософії.

8. Повнота опублікування основних положень дисертації та апробація результатів

За результатами дисертаційної роботи автором опубліковано 9 друкованих праць:

2 статті у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України з присвоєнням категорії «А», проіндексованих у базі даних Scopus та віднесених до третього квартилю відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank (Q3):

1. **Кордиш О.М.** Моделювання рівноваг у підкисленому розчині натрію ортовольфраму за присутності йонів барію(II) / О.М. Кордиш, Е.С. Дуванова, І.А. Книжник, С.В. Радіо, Г.М. Розанцев // Питання хімії та хімічної технології. - **2022**, No. 6, pp. 39-48 (Q3); *(Здобувач взяв участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків та основних положень, підготовці матеріалів статті до друку)*

2. **Kordysh O.** Modeling of equilibria in acidified solutions of sodium orthotungstate in the presence of calcium(II) ions / O.M. Kordysh, I.A. Knyzhnyk, S. V. Radio, G. M. Rozantsev // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. **2024** (1) pp. 37-47. *(Здобувач взяв участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків та основних положень, підготовці матеріалів статті до друку)*

7 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Дремлюга А. В., Дуванова Е. С., **Кордиш О. М.**, Радіо С. В., Розанцев Г. М. Синтез паравольфрамату б-кадмію. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021)*: збірник тез доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 23–25 березня 2021 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021. 224 с.

2. Дуванова Е.С., Рисіч А.В., **Кордиш О. М.**, Радіо С.В., Розанцев Г.М. Ізополівольфрамат-аніони у складі йонних пар за низької кислотності. Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021 року – Львів: Видавництво від А до Я, 2021. – 260 с.

3. Книжник І. А., **Кордиш О. М.**, Дуванова Е. С., Радіо С. В., Розанцев Г. М. Дослідження рівноваг утворення поліоксовольфраматів барію в підкислених розчинах ортовольфрамату натрію та їх виділення у твердій фазі. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023)*: збірник тез доповідей VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2023. 148 с.

4. Цабак Н. Г., **Кордиш О. М.**, Дуванова Е. С., Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М. Взаємодія катіонів кальцію з ортовольфрамат-аніонами при $Z = 1,00–1,50$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2023)*: збірник тез доповідей VI Міжнародної (XVI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2023. 148 с.

5. Цабак Н. Г., **Кордиш О. М.**, Дуванова Е. С., Радіо С. В., Розанцев Г. М. Поліоксовольфрамати стронцію в підкислених розчинах і твердій фазі. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року). Матеріали конференції. – Житомир: ПП «Євро-Волинь», 2023. – 288 с., іл.

6. **O.M. Kordysh**, I.A. Knyzhnyk, G.M. Rozantsev. Modeling of equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of calcium(II) ions. International scientific-practical conference “Current issues of science, education and society: theory and practice”: conference proceedings (Aarhus, Denmark, October 20, 2023). Aarhus, Denmark: Scholarly Publisher ICSSH, 2023. 79 pages.

7. **O.M. Kordysh**, I.A. Knyzhnyk, S.V. Radio, G.M. Rozantsev. Modeling of equilibria in an acidified solution of sodium orthotungstate in the presence of barium(II) ions. The 12th International scientific and practical conference “Innovations and prospects in modern science” (November 20-22, 2023) SSPG Publish, Stockholm, Sweden. 2023. 912 p.

Щодо оцінки роботи відповідно вимогам щодо публікацій основного змісту дисертації, визначених у Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова КМУ

від 12 січня 2022 р. № 44) на здобуття ступеня доктора філософії (за спеціальністю 102 «Хімія»), то зміст та кількість наукових праць повністю відповідає вимогам.

9. Відповідність змісту дисертації спеціальності, за якою вона подається до захисту

Дисертація є закінченою науковою роботою і, з точки зору об'єкту та предмету дослідження, виконаного експерименту й зроблених висновків, відповідає спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 Природничі науки.

10. Висновок

За результатами обговорення на розширеному засіданні кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії дисертаційної роботи Кордиша Олексія Миколайовича на тему «Полівольфрамати двозарядних катіонів s- та d-металів» дійшли висновку, що робота містить нові науково обґрунтовані результати проведених здобувачем досліджень, сприяє розширенню теоретичної та експериментальної бази хімії поліоксометалатів, таких як: новий стан іонів вольфраму (VI) в присутності лужноземельних металів, встановлення раніше невідомих концентраційних та термодинамічних констант утворення іонних пар між аніонами ізополівольфраму та катіонами s- та d- металів, розроблення нових методик синтезу, вивчення структури солей поліоксовольфраматів двозарядних катіонів s- та d-металів і відповідає спеціальності 102 «Хімія» та вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44.

Автор роботи, Кордиш Олексій Миколайович, може представляти до публічного захисту наукові досягнення у формі дисертації на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» зі спеціальності 102 «Хімія».

Висновок складено за результатами публічної презентації здобувачем наукових результатів дисертації та її обговорення на засіданні кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії (протокол № 18 від 30.04.2024 р.).

Головуючий на засіданні

проректор з наукової та навчальної роботи
Донецького національного університету імені
Василя Стуса, доцент кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії факультету хімії,
біології та біотехнологій ДонНУ імені Василя
Стуса, к.х.н., доцент



Сергій РАДІО

СЕРГІЙ РАДІО
КАДРІВ
САВОЛЮК
14.05.2024

14.05.2024