

**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 ступеня доктора філософії галузі знань 10 «Природничі науки» на підставі прилюдного захисту дисертації на тему «Полівольфрамат двозарядних катіонів s- та d- металів» за спеціальністю 102 «Хімія» 12 вересня 2024 року.

Кордиш Олексій Миколайович

1997 року народження

Громадянин України

освіта вища: у 2019 році закінчив Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського»

У 2020 р. вступив до аспірантури Донецького національного університету імені Василя Стуса на кафедру неорганічної, органічної та аналітичної хімії за спеціальністю 102 «Хімія».

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

Науковий керівник: Розанцев Георгій Михайлович, д.х.н., завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, професор.

Здобувач має 9 наукових 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), та 7 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації, зокрема:

Статті в наукових виданнях,

включених до переліку наукових фахових видань України:

1. **Кордиш О.М.** Моделювання рівноваг у підкисленому розчині натрію ортовольфрамату 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 / О.М. Kordysh, І.А. 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)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. 8. 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. У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради.

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради.

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

Зауважень немає.

Гетьман Євген Іванович, професор кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, м. Вінниця, доктор хімічних наук, професор (рецензент);

Зауваження:

1. В тексті роботи не вказано чому ортовольфрамат аніони не утворюють іонних пар з жодним із досліджених двозарядних катіонів.

2. У таблицях «Термодинамічні константи та вільні енергії Гіббса для реакцій утворення іонних пар з мономерних іонів» для пар з катіоном барію (табл. 3.4), кадмію (табл. 3.8), кальцію (табл. 3.12), стронцію (табл. 3.16) наведено розраховані стандартні енергії Гіббса утворення іонних пар $\Delta_r G^0_f$, проте не приведено значення відповідних констант рівноваги, наявність яких дозволяла би більш зручно порівнювати можливості утворення асоціатів, тим більше що lgK^0_f , також є довідниковим матеріалом.

3. В роботі описано віднесення коливань вольфрам-оксигенового каркасу в ІЧ спектрах, тоді як про коливання метал-оксиген інформація відсутня. Мало сенс вказати на можливість коливань типу Me-O-W в зоні 400-650 cm^{-1} та Me-O в довгохвильовій зоні (де Me = Ba; Cd; Ca; Sr).

4. В деяких випадках в описах ІЧ спектрів пропущені нижні індекси в аббревіатурах точкових груп (наприклад ст. 149).

5. Мало сенс більш детально проаналізувати кристалографічні дані та результати уточнення сполук $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (табл. 5.10) та $\text{Sr}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{H}_{0,5}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30,5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 5.17) у тексті роботи.

6. Підрозділи 5.1-5.4 мали б бути записані як 4.1-4.4, так як відносяться до розділу з номером 4.

7. До недоліку роботи слід віднести використання тільки однієї концентрації вольфрама (VI) під час рН-потенціометричного титрування.

Неділько Сергій Андрійович, професор кафедри неорганічної хімії Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, доктор хімічних наук, професор (опонент);

Зауваження:

1. Матеріал рН-потенціометричного титрування, що використано для моделювання рівноваги, мали сенс підтвердити також результатами електронної спектроскопії.

2. Фоновим електролітом для рН-потенціометричного титрування краще було б використовувати розчин солі, яка практично не утворює іонних асоціатів, наприклад KClO_4 .

3. На думку автора, метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) не можливо використовувати для елементного аналізу солей зі стронцієм у складі, тому що піки стронцію та вольфрамау накладаються (ст. 170, рис. 5.18). Це не зовсім точно, тому що експериментальні піки можна було б розкласти на Гаусові компоненти.

4. Не вмотивовано актуальність роботи і не відмічено, що нового дають одержанні автором результати.

5. З тексту дисертації не зрозуміло, при якій температурі проводилися дослідження систем в розчинах і яким чином встановлювався момент встановлення рівноваги в розчинах.

6. Яким чином доведена можливість застосування програми CLINP 2.1 для дослідження систем, які містять вольфрамат-іони.

7. При обрахунках за програмою CLINP 2.1 не використовувались критерії χ^2 та Фішера для перевірки достовірності розрахунків.

8. Не обгрунтовано вибір катіонів. З дисертації не зрозуміло, чому з катіонами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} вибрані катіони Cd^{2+} .

9. В розділі 4, при розшифровці ІЧ та Раман спектрів, автором використано концепцію групових коливань. Разом з тим, не вказано, чи смуги в ІЧ спектрах паравольфраматів є характеристичними тільки за положенням, тільки за інтенсивністю чи за положенням і за інтенсивністю одночасно.

10. В цілому робота оформлена добре, проте не завжди формули, що використовуються для розрахунків, пронумеровані, що робить їх аналіз дещо незручним. Крім того, деякі формули, які вже наведені раніше по тексту, можна було б не дублювати, а просто навести на них посилання (наприклад нумеровані формули наведені на ст. 60-61 повторно використані на ст. 99-102; деякі формули зі ст. 74-79 на ст. 96-98 і т.д.).

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

Зауваження:

1. У змісті роботи невірно (5.1 – 5.4) вказана нумерація підрозділів розділу 4.

2. В розділах з розрахунками термодинамічних констант (3.1.2, 3.2.2, 3.3.2, 3.4.2) треба було вказати, що за методом Пітцера визначаються термодинамічні константи утворення іонних пар саме із мономерних іонів. Також, було б добре показати на конкретних прикладах можливість використання термодинамічних констант для оцінки можливості перетворень для асоціатів з різними ПВА.

3. Не наведено пояснення розбіжності між експериментально визначеними і теоретично розрахованими за Б'єруммом константами утворення сольватних іонних пар (табл. 3.5, 3.9, 3.13, 3.17). До кінця не зрозуміло від чого така розбіжність залежить?

4. У багатьох водних ізополісполуках вода відіграє важливу роль. При аналізі ІЧ спектрів таких сполук показано, що в зоні валентних коливань води є дві смуги, що відповідають ν_1 і ν_3 коливанням. Разом з тим, в деяких спектрах (рис. 5.9, 5.12, 5.16, 5.19, 5.22, 5.23, 5.28) в цій зоні спостерігається три піки, а пояснення цього факту в тексті роботи не висвітлено.

5. Не завжди вказано похибки розрахованих термодинамічних характеристик, наприклад для $\Delta_r G_f^0$ у таблицях 3.4, 3.8, 3.12, 3.16.

Сливка Юрій Іванович, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського Національного Університету імені Івана Франка, м. Львів, доктор хімічних наук, старший дослідник (опонент);

Зауваження:

1. В роботі досліджено рівноваги у водних розчинах W(VI) в присутності двозарядних катіонів s- та d-металів (барію, стронцію, кальцію, кадмію) та проведено порівняльний аналіз із дослідженими раніше сполуками на основі Mn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} . Однак незрозуміло, чому системи із Zn^{2+} , які б логічно доповнювали запропоновані ряди іонів металів, не були включені до робочої моделі утворення іонних пар та не проведено синтезу відповідних солей.

2. Зважаючи на можливість перетворення аніону паравольфрамату Б на метавольфрамат було б добре у робочій моделі ВаЗ утворення іонних пар ввести схему перетворення пари $VaOH^+$, $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ на Va^{2+} , $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, яке логічно має виникати при підвищенні кислотності розчину. Це дозволило б глибше оцінити вплив лужно-земельного катіона на стійкість іонних пар з ізополівольфрамат-аніонами.

3. В роботі синтезовано сполуку складу $\text{Ba}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ і вказано, що подібна сіль з дещо іншою кількістю кристалічної води ($\text{Ba}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$) була раніше синтезована і описана. Оскільки в останній є присутня певна кількість некоординованих до іонів Na^+ та Ba^{2+} молекул води, то вміст кристалізаційної води, відповідно, може варіюватись в залежності від умов синтезу та умов зберігання/дослідження, що не виключає тотожність цих сполук за кристалічною будовою та функціональними властивостями.

4. Незрозуміло, чому в процесі моделювання не враховувалось утворення іонних пар із змішаними катіонами, наприклад $\text{Na}, \text{Me}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, що дозволило б отримати більш точну модель і встановити оптимальні умови утворення ізополівольфраматів у розчині та краще пояснити виділення кристалічних сполук складу $\text{Ba}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 29,5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cd}_2\text{Na}_6[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

5. На жаль, незрозуміло, чи робились спроби провести рентгенофазовий аналіз одержаних кристалічних солей M^{2+} із ПВА з метою підтвердження однофазності зразків і виключення можливості утворення поліморфних модифікацій.

6. Порівнюючи склад робочої моделі утворення іонних пар Sr2 (табл. 3.14) із складом рентгеноструктурно дослідженої сполуки $\text{Sr}_{4,5}\text{Na}_{0,5}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30,5\text{H}_2\text{O}$, одержаної за відповідної кислотності $Z = 1.0$ було б добре пояснити причину реалізації саме такої катіонної частини. Це, в свою чергу, дозволило б передбачити можливість одержання кислих солей з іншими солями M^{2+} на основі ПВА.

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» - членів ради.

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

Голова спеціалізованої вченої ради



Олександр ШЕНДРИК

