

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Шапошник Анни Миколаївни «Закономірності процесів утворення та структурні особливості оксалатів  $MS_2O_4 \cdot nH_2O$  ( $M=Mn, Co, Ni, Cd$ ), форміатів  $M(HCO_2)_n$  ( $M=Ag, Ni$ ) та продуктів їх термолізу», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

**Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки.** Незважаючи на те, що оксалати та форміати перехідних металів вивчалися на протязі багатьох років, але і на цей час вони привертають зростаючу увагу дослідників через низку невирішених теоретичних питань, які є важливими при розв'язанні багатьох практичних завдань.

З теоретичної точки зору оксалати та форміати перехідних металів являють собою надзвичайно цікаві об'єкти, насамперед у структурних аспектах. Так не лише координаційні сполуки, а навіть і прості карбоксилати відрізняються різноманітністю структур, які дуже часто можуть кардинально змінюватися навіть при варіюванні кількості зв'язаної води. В зв'язку з цим актуальними є питання уточнення (перегляду) відомих та виявлення нових структур з використанням сучасних методів та методології дослідження.

З практичної точки зору карбоксилати та форміати можуть застосовуватися в різних галузях як індивідуальні сполуки, а також бути вихідними речовинами для координаційної хімії, прекурсорами для добування металів і оксидів. Властивості останніх, особливо каталітичні, суттєво залежать від чистоти кінцевого продукту, розміру та анізотропії форм частинок. У центрі уваги дослідників є встановлення взаємозв'язку між наведеними чинниками кінцевого продукту та структурою вихідних сполук, що дозволяє отримувати нові функціональні матеріали – відновлені та оксидні форми металів – з прогнозованими властивостями. Оскільки оксалати та форміати перехідних металів характеризуються низькою термічною стабільністю, то термоліз цих речовин є одним із способів отримання нанорозмірних металевих та оксидних каталізаторів різних редокс-процесів. Таким чином, низка перелічених питань визначають актуальність тематики дисертаційної роботи А.М. Шапошник, яка спрямована на комплексне (всебічне) рентгеноструктурне дослідження оксалатів мангану, кобальту, нікелю та кадмію, а також форміатів аргентуму, нікелю, перебіг реакцій термолізу цих сполук та встановлення зв'язку між структурами вихідних сполук та кінцевих продуктів.

Дисертаційна робота є фрагментом планових досліджень відділу рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась в рамках наступних наукових тем, у яких здобувачка була виконавцем:

- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.** Наведені в

дисертаційній роботі основні наукові положення ґрунтуються на літературних даних і на власних експериментальних дослідженнях автора. Достовірність та обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації були забезпечені сукупністю результатів ряду незалежних методів (рентгеноструктурний експеримент з використанням монокристалічних та порошкових методів ідентифікації, ДТА – ТГ аналіз, високотемпературне рентгенографування *in situ*, растрова електронна мікроскопія, метод Рітвельда), а також інтерпретацією отриманих результатів в рамках відомих та запропонованих автором концепцій.

Таким чином, достовірність представлених у роботі результатів не викликає сумнівів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Наукова новизна результатів дисертаційної роботи не викликає сумнівів і серед оригінальних можна відзначити наступні:

- встановлено температурні параметри перебігу процесів дегідратації та термолізу гідратів оксалатів Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), форміату Ni(II) та розкладання форміату срібла;
- визначені структурні характеристики поліморфних форм ( $\alpha'$ ,  $-\alpha''$ ,  $-\beta$ ) дигідрату оксалату мангану та безводних оксалатів Mn(II) ( $\gamma$ -модифікація), Ni(II) і Co(II) ( $\beta$ -модифікація);
- розроблено науково-методологічну базу використання методу Рітвельда для уточнення порошкових дифрактограм розупорядкованих структур, якими є полікристалічні зразки дигідратів оксалатів Mn(II), Co(II) та Ni(II);
- встановлено кристалічну структуру форміату срібла(I) ( $\text{AgHCO}_2$ ) та самочинне розкладання його до нанорозмірного металічного срібла з нетиповою морфологією.

На мою думку, заслуговують уваги нові результати, які демонструють зміну розміру наночастинок срібла у часі при розкладанні форміату срібла (I).

**Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.** Теоретичне значення результатів роботи полягає в розробленому комплексному підході рентгеноструктурного дослідження оксалатів та форміатів перехідних металів, які характеризуються низькою термічною стабільністю. Результати дисертаційного дослідження мають без сумніву практичну цінність – це певний внесок в розвиток фундаментальних знань в області хімії та фізики твердого тіла, розробки нових матеріалів, а саме оксидних та відновлених форм металів; використання науково-методологічних підходів для аналізу подібних OD-структур; кристалографічні характеристики 8 досліджених структур увійшли в банки структурних даних.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 наукових праць, в тому числі 5 англомовних статей в міжнародних журналах, які індексуються в базі «Scopus», 9-ти доповідей на наукових національних та міжнародних конференціях. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях із достатньою повнотою відображають зміст роботи.

**Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.** Дисертаційна робота побудована традиційно і складається зі вступу, огляду літератури, чотирьох розділів експериментальної частини, загальних висновків, списку літературних джерел і додатків. Загальний об'єм дисертаційної роботи складає 162 сторінки. Робота ілюстрована 50 рисунками та містить 29 таблиць. Перелік використаних літературних джерел містить 133 найменування з посиланням як на ранні, так і сучасні публікації.

**Розділ 1.** «Оксалати та формиати перехідних металів: структура та термодинамічні характеристики (огляд літературних даних)» включає аналіз відомих літературних джерел, які відносяться до структури та термохімічних властивостей оксалатів та форматів перехідних металів. Виявлені проблемні питання в цій області та окреслені напрямки дисертаційного дослідження.

**Розділ 2.** «Отримання та методи дослідження гідратів оксалатів  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та форматів  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ » містить короткий опис умов синтезу сполук для дослідження, характеристики фізичних методів дослідження та методів обробки рентгенограм.

**Розділ 3.** «Дигідрати оксалатів  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ : Структура, поліморфізм та розупорядкованість» включає результати, що підтверджують існування дигідрату мангану(II) у трьох поліморфних модифікаціях ( $\alpha'$ ,  $-\alpha''$ ,  $-\beta$ ); результати дослідження структур  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$  та  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ; результати апробації запропонованого науково-методологічного підходу використання методу Рітвельда для уточнення розупорядкованих структур.

**Розділ 4.** «Структура безводних оксалатів  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та формиату срібла(I)» присвячений досконалому дослідженню невідомих раніше структур  $\gamma$ -модифікацій безводних оксалатів  $Mn(II)$ ,  $Cd(II)$ ;  $\beta$ -модифікацій безводних оксалатів  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  та формиату срібла(I), в якому реалізується кластерна структура  $Ag_2^{2+}$ .

**Розділ 5.** «Кінцеві продукти розкладання  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CdC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ag(HCO_2)$  та  $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ » присвячений дослідженню структури зразків, отриманих після термолізу (ДТА–ТГ метод) оксалатів та форматів перехідних металів.

За текстом дисертації та автореферату є наступні зауваження:

1. У вступі більше висвітлюються питання використання продуктів розкладання оксалатів та форматів металів, ніж проблемні питання їх структури та морфології тому, на мій погляд, не зовсім коректно сформульована мета дослідження, а саме перша частина, «встановлення невідомої структури оксалатів та форматів . . . »
2. Хоча структура дисертації є традиційною, але, на мій погляд, результати термогравіметричного дослідження, які є дуже важливими, недоречно представляти в другому розділі, де по суті викладаються методики та методологія досліджень. Результати ДТА–ТГ аналізу потребують більш детального обговорення.
3. В огляді літератури наведені не зовсім коректні структурні формули оксалатів та форматів. Подвійні зв'язки можна приводити лише при монодентатній координації карбоксилатів. При хелатному зв'язуванні реалізуються полуторні зв'язки. На сторінці 24 (другий абзац) одночасно стверджується, що мінерали

- на основі оксалатів перехідних металів є і широко розповсюдженими і рідкісними. Це взаємовиключні поняття. Насправді – це рідкісні мінерали.
4. З таблиці 2.1 (с. 51) не ясно, в яких співвідношеннях об'ємів було взято стехіометричне співвідношення. Якщо об'єми були однаковими, то чому брали різні співвідношення для різних металів: від приблизно 1:1 для Mn та більше ніж 1:2 для інших?
  5. Результати ДТА–ТГ аналізу потребують більш детального обговорення. Крім того очевидно, не слід було припускати утворення оксидів двовалентних мангану та кобальту при термолізі (с. 70), адже при термолізі будь-яких сполук кобальту з органікою утворюється  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а оксид двовалентного Mn добувають лише в інертній атмосфері або дією дуже сильних відновників.
  6. На підставі результатів, представлених в таблиці 4.3 (дисертація) та табл. 3 (автореферат), не впливає висновок про швидкий або повільний фазовий перехід  $\gamma$  в  $\beta$  за різних умов для сполуки  $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ . Можна говорити тільки про зміну вмісту зазначених форм.
  7. В роботі дуже стисло представлені результати електронномікроскопічних досліджень вихідних зразків та продуктів їх перетворення. У випадку повністю дегідратованих зразків  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  та  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  є тільки посиланням на РЕМ зображення (рис. 4.1). Не обговорюються результати зміни розміру в межах 130–50–200 Å наночастинок металічного срібла з часом (рис. 5.6) та твердження про їх пластинчастий габітус з посиланням на рис.5.8. В різних місцях зустрічаємо різні тлумачення – нетипова морфологія (с. 128), пластинчастий габітус (с. 125), пластівчасті наночастинок (с. 19, автореферат), пластинчаті (с. 90).
  8. По тексті дисертації зустрічаються помилкові та невдалі фрази:
    - солі органічних кислот не належать до металоорганічних сполук, МОС повинні містити зв'язок метал – вуглець (с. 18);
    - неточності у рівняннях 1.5 (с. 42) та 1.7 (с. 44). У рівнянні 1.5 не  $\text{O}^2$ , а  $\text{O}_2$  (газоподібний кисень), у рівнянні 1.7 у лівій частині вода зайва;
    - що мається на увазі під виразом «надмірна кількість» щавлевої кислоти?
    - абзац зі стор. 127 більше підходить для огляду літератури;
    - «Розрахунки за методом Рітвельда мають величезну точність» (с. 58);
    - є невиправлені друкарські помилки;
    - не дотримується хімічна термінологія, а саме назви елементів

Слід сказати, що зроблені зауваження принципово не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи А.М. Шапошник. Поставлені мета та задачі дисертаційного дослідження виконані в повній мірі. Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

**Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.** Розроблені в роботі науково-методологічні підходи дослідження структури оксалатів та форміатів перехідних металів та продуктів їх термолізу можуть бути рекомендовані для використання в практиці науковців в області теорії та практики хімії та фізики твердого тіла та розробки нових матеріалів з прогнозованою структурою.



**Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.** Таким чином, дисертаційна робота А.М. Шапошник є закінченим дослідженням із суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів і добре обґрунтованими висновками. З урахуванням цього вважаю, що дисертація А.М. Шапошник відповідає усім вимогам до кандидатських дисертацій, викладених у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та регламентуючим документам МОН України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

**Офіційний опонент:**

Завідувач кафедри неорганічної  
хімії та хімічної екології  
Одеського національного університету  
імені І.І. Мечникова,  
доктор хімічних наук, професор

Т.Л. Ракитська

Підпис д.х.н., проф. Ракитської Т.Л. засвідчую:

Вчений секретар  
Одеського національного університету  
імені І.І. Мечникова, к.х.н., доц.



С.В. Курандо

22.04.2017