

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Зульфїгарова Артура Олеговича “Гетерометалічні комплексні сполуки $2Co-Ni$ з аміноспиртами: синтез, будова, електрокаталітичні властивості”, представлену на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дослідження у галузі координаційних сполук перехідних металів набувають все більший інтерес наукової спільноти внаслідок великої кількості комбінацій донорно-акцепторної взаємодії, координації метал-ліганд, можливості стабілізації за рахунок кристалічного поля лігандів незвичних ступенів окиснення металів, різноманітних варіантів функціоналізації та використання властивостей, біологічної активності та важливості у життєдіяльності. Зокрема інтерес становить синтез, вивчення властивостей гетероядерних комплексів перехідних металів, відносно мало дослідженого класу координаційних сполук, в тому числі з аміноспиртами. Слід відмітити нові горизонти, що відкриваються у галузі конструювання функціональних матеріалів, забезпечення збірки знизу вверху блоків конденсованого стану заданого структурного порядку та розміру. Використання координаційних сполук в якості прекурсорів для вирішення матеріалознавчих, нанотехнологічних проблем набуває все більшої популярності не в останню чергу тому, що так звана донорно-акцепторна додаткова валентність (відома ще з часів теорії А. Вернера) створює інструментарій у конструюванні нових структурних блоків на нанорівні, забезпечення самозбірки, утворення супрамолекулярних ансамблів та контрольованого їх поєднання для забезпечення функціоналізації матеріалу на макрорівні.

Дисертаційна робота Зульфїгарова А.О. відноситься до пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Нові матеріали». Робота виконана в рамках низки НДР кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету НТУУ "КПІ": № Держреєстрації 0106U006939 "Нові матеріали

сучасних енергоперетворюючих систем: синтез (2006-2008 рр.); № Держреєстрації 0109U002343 "Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2009-2011 рр.); № Держреєстрації 0113U008354 "Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалів" (2014-2016 рр.).

Робота присвячена синтезу триядерних гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами, вивченню їх будови, механізму термічного розкладу та результатів функціоналізації в електрохімічних реакціях розряду-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках та інтеркаляції літію у вуглецеві матеріали. Подібні сполуки становлять практичний інтерес, зокрема, для використання в хімічних джерелах струму. Тому тема дисертаційної роботи є, безумовно, актуальною.

Отримані в ній результати мають загальнонаукове значення для хімії координаційних сполук, в тому числі щодо вдосконалення методик синтезу триядерних гетерометалічних комплексів, квантово-хімічних розрахунків їх будови, одержання нових знань відносно процесів та механізмів їх термічного розкладу, відносно використання триядерних гетерометалічних комплексів як прекурсорів для конструювання нових функціональних матеріалів із заданими властивостями. Практичні застосування вищезгаданої функціоналізації, як показано у роботі, можуть бути реалізованими в сучасних енергоперетворюючих пристроях (акумулятори, паливні елементи). Однак вони не обмежуються суто електрохімічною галуззю, використаний принцип конструювання прекурсору певного структурного порядку має суттєве значення у надгалузевих проблемах, що вирішуються зараз в рамках нанотехнологій. В більш широкому розумінні результати роботи можуть становити інтерес для таких галузей як медицина, фармація, косметика тощо.

Автор сформулював мету дослідження, що полягала в розробці методу синтезу гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном, а також матеріалів на основі продуктів їх піролізу на поверхні вуглецевих

матеріалів (графіт, наноформи вуглецю) та встановлення можливості їх використання в електрохімічних процесах за участю катіонів літію і гідрогену.

Для досягнення цієї мети він розробив варіант методу синтезу комплексів безпосередньо у спиртових розчинах, що спрощує їх використання в якості прекурсорів для отримання електрокаталізаторів. Автор застосував метод ізомоларних серій, встановивши співвідношення $\text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1$ у досліджуваному гетерометалічному комплексі. Аналіз електронних спектрів поглинання, розкладання піків на гаусіани, дозволило виокремити складові електронних переходів Ni^{2+} та Co^{3+} та довести утворення гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном. Внаслідок браку структурної інформації про гетерометалічні комплекси 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном автор вдало скористався квантово-хімічними розрахунками, щоб обґрунтувати свої експериментальні дані. Отже, будова отриманих триядерних комплексних сполук була встановлена з використанням низки сучасних взаємодоповнюючих методів: ЕСП, ІЧ-спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки, рідинна високоефективна хроматографія з мас-детектором (метод іонізуючого електроспрею). Цими методами автор довів, що іон Ni^{2+} координує дві внутрішньо комплексні сполуки $\text{Co}(\text{III})$ через 4 місткові атоми Оксигену, утворюючи низькоспіновий квадратний комплекс.

Продукти піролізу комплексів були вивчені з використанням методів ДТА та газової хроматографії з мас-детектором, що дозволило запропонувати механізм процесу піролізу, обґрунтувати ідею утворення твердих оксидних наночастинок, які виявляють покращені електрохімічні властивості.

Електрохімічні властивості комплексів та продуктів їх піролізу вивчені вольтамперометрично із використанням потенціодинамічного та гальваностатичного методів досліджень. Скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія застосовані як методи характеристики утворених функціональних матеріалів.

Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що нараховує 149 найменувань, містить 60 рисунків, 24 таблиці та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок.

У **вступі** обґрунтована актуальність вибраної теми, визначена мета, завдання та предмет дослідження. Розділ 1 присвячений аналізу літератури і формулюванню висновків щодо напрямків необхідних досліджень. В **розділі 2** описані методи синтезу та експериментальні методики фізико-хімічних досліджень, які використані у роботі. Експериментальні результати та теоретичні дані квантово-хімічних розрахунків представлені в **розділах 3—6**, що присвячені, відповідно, дослідженню будови та характеристики гетероядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами, термодеструкції координаційних сполук Co-Ni з етаноламінами, вивченню активності продуктів піролізу комплексних сполук 2Co-Ni з аміноспиртами в електрохімічній реакції інтеркаляції літію в графіт та каталітичних властивостей цих комплексів в електрохімічних реакціях за участю наночасточок вуглецю

Викладені у дисертації та публікаціях за темою роботи результати експериментальних досліджень та квантово-хімічних розрахунків виконано на високому науковому рівні, отриманих із залученням сучасного обладнання та програмного забезпечення, що в цілому дозволяє стверджувати про їх достовірність завдяки використанню взаємодоповнюючих сучасних методів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

- використано низку сучасних взаємодоповнюючих методів: ЕСП, ІЧ-спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки, рідинна високоефективна хроматографія з мас-детектором (метод іонізуючого електроспрею) для дослідження будови триядерних комплексних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами. За допомогою квантово-хімічних розрахунків вперше встановлені найбільш стабільні ізомери триядерних

комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами. Доведено, що іон Ni^{2+} координує дві внутрішньо комплексні сполуки Co(III) через 4 місткові атоми Оксигену, утворюючи низькоспіновий квадратний комплекс;

- на підставі комплексу проведених досліджень запропонована схема, за якою відбувається термічний розклад комплексів, що пояснює утворення як летких продуктів, так і активних Co-Ni гетерометалічних оксидних центрів поверхні вуглецевих матеріалів, а також дозволяє встановити оптимальний температурний режим піролізу;
- запропоновано механізм розряду-іонізації водню на електродах з вуглецевих нанотрубок в присутності активних центрів — продуктів піролізу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni;
- встановлені умови модифікування вуглецевих матеріалів для реалізації електрокаталітичного процесу вивільнення водню та інтеркаляції літію продуктами піролізу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ді- та триетаноламіном та продемонстровано високу електрохімічну активність модифікованих електродних матеріалів у зазначених процесах.

З практичної точки зору, важливим є вдосконалення методики синтезу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ді- та триетаноламіном шляхом проведення процесу в розчині, що дає можливість скоротити кількість проміжних операцій в процесі синтезу та зменшити втрати цільових сполук.

Вказані результати є науковим внеском автора в координаційну хімію 3d-металів з полідентатними органічними лігандами та перспективи прикладного застосування розроблених на основі вивчених комплексів електродних матеріалів енергоперетворюючих пристроїв. Виконано дуже великий обсяг експериментальних досліджень на сучасному обладнанні, що дозволило в цілому забезпечити високий науковий рівень одержаних результатів.

Практична значимість та наукова новизна згаданих результатів підтверджена 10 публікаціями у фахових наукових журналах, 1 патентом на корисну модель, 1 розділом у колективній монографії та 19 доповідями на конференціях різних рівнів.

Отже, дисертаційна робота А.О.Зульфігарова є цілісним науковим дослідженням, що розширює уявлення про властивості поліядерних гетерометальних комплексних сполук. З практичної точки зору, одержані дані є важливими для створення ефективних електродних матеріалів для енергоперетворюючих пристроїв. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів.

В той же час, по роботі можна висловити і деякі зауваження:

- Розділ 2 недостатнім чином виокремлює внесок автора відносно вдосконалення методики синтезу гетероядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами. Зазвичай у цьому розділі наводяться стандартні методики, використані як базові у дисертаційній роботі, опис використаних реактивів, матеріалів, сировини. Однак автор вважає за потрібне об'єднати власний доробок з відомими даними щодо вищезгаданих комплексів та замість того, щоб обґрунтувати доцільність запропонованого вдосконалення методики синтезу дуже сильно скорочує виклад одержаних результатів, обмежуючись таблицею, де констатується близькість експериментальних та теоретично розрахованих даних хімічного складу. Також було б доцільно ввести у розділі 2 вуглецеві матеріали, використані у роботі при дослідженні електрохімічних процесів інтеркаляції літію та розряду-іонізації Гідрогену;
- коливальні частоти функціональних груп аміноспиртів комплексів наведені для порівняння комплексів різного складу (Таблиця 3.2, стор. 60). Базою порівняння краще розглядати коливання функціональних груп відповідних аміноспиртів, щоб розглядати ефекти координації;

- не враховано, що аналіз теоретичних ІЧ-спектрів міг би бути кращою перевіркою результатів квантово-хімічних розрахунків;
- з огляду на схему, наведену на Рис.4.14 (стор. 87) Рис. 3 автореферату, комплекс має бути нейтральним зі складом $[\text{Ni}[\text{CoEt}_3]_2(\text{NO}_3)_2]$, хоча за даними квантово-хімічних розрахунків нітрат-аніони мають бути зовнішньосферними;
- не зважаючи на велику кількість експериментальних досліджень в роботі не наводиться прямих доказів утворення каталітично-активних центрів шпінельного типу. Для цього було б доцільно залучити метод електронної дифракції. Завдяки короткохвильовому випромінюванню, використанню повільних електронів тощо дослідження активних центрів, утворених після піролізу досліджуваних гетерометалічних комплексів, завтовшки 1-2 атомарних площини є можливим;
- Рис. 6.3, стор. 110 дисертації та Рис. 7 автореферату містять інформацію про питомий струм гальваностатичних кривих (а не ємність), якщо брати до уваги розмірність 40 мА/г.
- в роботі наявні певні термінологічні неточності: ізомери (замість гомологи); підложка (замість підкладка), наближення 50 нм (замість збільшення у певну кількість разів або у певному масштабі) (стор. 12 автореферату). Автор в тексті дисертації (стор. 36) вказує як синоніми терміни вугілля та вуглецеві матеріали. Список умовних позначень та скорочень є неповним та певна кількість аббревіатур не розшифровуються при першому згадуванні. Графічне оформлення роботи не завжди на належному рівні. Це стосується перш за все представлення інформації у додатках.

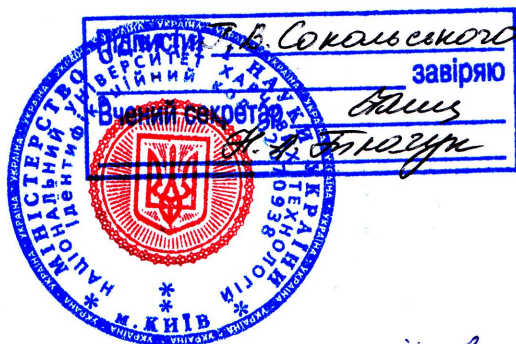
Однак наведені вище зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи в цілому і не знижують достовірності одержаних результатів.

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням, присвяченим проблематиці координаційних сполук 3d-металів та їх застосуванням в електрохімічних процесах. Основні її результати в достатній мірі опубліковані у фахових виданнях та апробовані на конференціях різних рівнів, включаючи міжнародні. Текст автореферату повністю відображає найбільш вагомні результати дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Артура Олеговича Зульфїгарова повністю відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Завідувач кафедри хімічних технологій
харчових добавок та косметичних засобів
Національного університету
харчових технологій,
доктор хімічних наук

Сокольський Г.В.



Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради D26.218.01
23.03.18

Взекний секретар: