

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ЗУЛЬФІГАРОВА Артура Олеговича «Гетерометалічні комплексні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез, будова, електрокаталітичні властивості », представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Зульфiгарова А.О. *«Гетерометалічні комплексні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез, будова, електрокаталітичні властивості»* виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» МОН України і є логічним продовженням циклу наукових досліджень нових гетерополіядерних комплексів 3-d металів з аміноспиртовими лігандами, які проводяться на кафедрі протягом тривалого часу. Синтез координаційних сполук, які містять у внутрішній координаційній сфері два метала різної природи одночасно, обумовлен необхідністю вирішення наукових та практичних задач, зв'язаних з отриманням нових матеріалів різного функціонального призначення. І цілком очевидно, що наявність у складі таких комплексів різних за природою металоцентрів є ключовим фактором, який в подальшому і визначає всі їх властивості. Саме до подібного класу відносяться триядерні гетерометалічні комплекси (ГМК) кобальту та нікелю з етаноламінами, отримані дисертантом. Гетероядерні комплекси на основі іонів кобальту та нікелю, які є одними з найбільш поширених серед 3-d металів елементів, з аміноспиртами, які являються досить доступними та дешевими сполуками, можуть бути перспективними прекурсорами для отримання каталізаторів в деяких електрохімічних процесах та дозволять замінити благородні метали. Наприклад, при модифікації поверхні вуглецевих матеріалів (фулеренів, графітів, нанотрубок) розчинами етаноламінних комплексів Co(III) та Ni(II) після піролізу можна отримати ефективні електрокаталізатори реакцій відновлення кисню у водних розчинах.

Робота Зульфiгарова А.О. присвячена питанням синтезу та дослідженню триядерних комплексiв Co(III) та Ni(II) з моно-, ди- та триетаноламінами, встановленню їх властивостей та будови, встановлення можливостi їх використання в електрохімічних реакціях відновлення іонiв літію і розряду-іонізації водню. Вибір об'єктiв дослідження дуже цікавий, тому що молекули аміноспиртiв мають у своєму складі поліфункціональні донорні групування (гідроксо- та аміногрупи), при цьому атом нітрогену може займати цис- та транс положення в молекулі аміну і тому, в залежності від умов проведення синтезу, можна синтезувати цілий ряд комплексних сполук різного складу та будови. Варіювання якісним та кількісним складом металiв-комплексоутворювачiв, поєднаннями різними структурними фрагментами, дозволяє створювати нові матеріали з комбінацією різних фізико-хімічних властивостей, в тому числі і каталітичними. Тому синтез та дослідження гетерометалічних етаноламінних комплексiв Co(III) та Ni(II) , встановлення факторiв, які впливають на склад, будову, спiсiб координації лігандiв та форму координаційного поліедру дозволить збагатити хімію координаційних сполук 3-d металiв новими свідомостями та розширити критерії відбору сполук з різними властивостями для їх подальшого практичного застосування. З цієї точки зору робота Зульфiгарова А.О. являється **актуальною** та цікавою як з **теоретичної**, так і з **практичної точки зору** сучасної хімії координаційних сполук.

Робота виконана у відповідності до планiв науково-дослідних робiт кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського: НДР «Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування» (2006-2008, № Держреєстрації 0106U006939); «Нанодисперсні оксиди металiв: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування» (2009-2011, № Держреєстрації 0109U002343); «Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалiв» (2014-2016, № Держреєстрації 0113U008354). Вибір **об'єктiв дослідження, мета та**

задачі дослідження сформульовано чітко і відповідно до них вирішувались конкретні завдання, пов'язані з синтезом та вивченням властивостей синтезованих сполук.

Дисертація Зульфїгарова А.О. представляє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається зі вступу, 6 розділів, висновків і списку цитованих літературних джерел (149 найменувань). Матеріали роботи викладено на 157 сторінках друкованого тексту (з них 13 сторінок - додатки) і включають 24 таблиці і 60 рисунків.

У *вступі* обґрунтовано тему дисертаційної роботи та її актуальність, сформульовано мету, задачі та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Огляд літератури за темою дисертації, наведений у *першому розділі*, достатньо повно відображає сучасний стан проблеми, що вивчається автором. Проаналізовано дані стосовно просторової будови, методик синтезу, прояву електрокаталітичних властивостей комплексних сполук 3d металів з аміноспиртами. Узагальнено результати дослідження по цих питаннях, визначено типи комплексів, які можуть бути утворені в залежності від способу координації етаноламінів. Кратко, але інформативно розглянуті питання відносно функціональних властивостей вуглецевих наноматеріалів, модифікованих моно- та гетерометалічними аміноспиртовими комплексами для створення ефективних електрокаталізаторів. Із літературного огляду логічно витікає завдання пошуку більш простіших методів синтезу ГМК, дослідження шляхів та продуктів їх термодеструкції для використання останніх в якості модифікаторів поверхні вуглецевих матеріалів.

У *другому розділі* наведено перелік вихідних речовин використаних у роботі, методика експерименту та перелік сучасних фізико-хімічних методів дослідження для встановлення будови та властивостей синтезованих сполук. Автором розроблено метод синтезу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламінами у метанольних розчинах, особливістю якого є відсутність проміжної стадії виділення у твердому стані

внутрішньокмплєксних етаноламінних сполук Co(III) , що дає можливість збільшити вихід гетерометалічних координаційних сполук 2Co-Ni з аміноспиртами. При цьому показано, що ВКС Co(III) в різнометальних комплексах виконують роль екзоліганду. Встановлено склад синтезованих комплєксів, який відповідає формулі $\{\text{Ni}[\text{L}]_2\}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{L}=\text{Co}(\text{Etm})_3$, $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$).

Третій розділ присвячено дослідженню ВКС Co(III) та поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в розчинах методом ЕСП. Показано, що структура спектрів поглинання для всіх трьох типів аміноспиртових комплексів майже не змінюється, а співвідношення інтенсивностей λ_{max} електронних d-d переходів іону $\text{Co}^{3+} {}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{jg}$ ($j=1;2$) мають близькі значення, що свідчить про близьке координаційне оточення Co(III) в синтезованих комплєксних сполуках $\text{Co}(\text{Etm})_3$, $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$ та $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$, яке сформовано атомами кисню депротонованих спиртових груп та атомами нітрогену координуваних аміноетанолят-іонів, при цьому комплекси мають викривлену октаедричну будову.

Порівняння ЕСП гетероядерних етаноламінних комплексів 2Co-Ni з ЕСП ВКС Co(III) (батохромне зміщення максимумів поглинання основного терму іону Co^{3+} , зменшення інтенсивності поглинання) дало змогу автору стверджувати про утворення гетерометалічних сполук, а методом ізомольарних серій встановити їх склад. Нажаль, авторіві не вдалося отримати монокристали синтезованих триядерних ГМК для того, щоб прямим методом довести структуру комплексів, але на підставі високоякісного аналізу та інтерпретації результатів ЕСП дисертант встановив їх будову та показав, що в гетерометалічних сполуках 2Co-Ni з етаноламінами іон Ni^{2+} має плоско-квадратне оточення, утворюючи зв'язки з атомами кисню двох молекул аміноспиртових внутрішньокмплєксних сполук Co(III) , координаційний поліедр іону Co^{3+} (викривлений октаедр) сформований атомами нітрогену та кисню 3-х аміноспиртових лігандів.

Для підтвердження запропонованої будови в роботі були проведені квантово-хімічні розрахунки можливих форм ГМК, в яких іон Co(III) може мати цис- або транс-ізомерне оточення атомами N. На підставі оцінки енергетичних характеристик молекул, показано, що енергетично більш стійкими є молекули ГМК, в яких іон кобальту має координаційного оточення CoO_4N_2 при транс-розташуванні атомів нітрогену, утворюючи місткові зв'язки $\text{Co}^{3+} \cdots \text{O} \cdots \text{Ni}^{2+}$.

Четвертий розділ дисертації присвячений дослідженню термодеструкції синтезованих гетероядерних аміноетанолатних комплексів 2Co-Ni, нанесених на поверхню графіту різних марок (графіт LBG-73 виробництва Superior Graphite (США), графіт марки GP-1 виробництва Україна) та інертну підложку оксиду алюмінію. На підставі аналізу термограм дисертантом визначено оптимальні температури піролізу ГМК (500-650⁰С) та показано, що незалежно від типу ліганду, розклад комплексів відбувається практично однаково, а характер процесу піролізу дещо залежить тільки від матеріалу підкладки.

Для визначення якісного складу продуктів деструкції комплексів здобувачем застосовано методи рідинної та газової хроматографії з мас-детектором. Встановлено, що основними сполуками, які утворюються під час терморозкладу ГМК, є лігандні складові (моно-, ди- або триетаноламін) - ~50%, та суміш органічних гетероциклічних сполук - ~20%. На підставі аналізу отриманих даних у роботі запропоновано схему протікання піролітичного процесу, яка, на думку дисертанта, задовільно описати можливість утворення активних центрів певного складу на поверхні вуглецевих матеріалів, завдяки яким буде проявлятися каталітична активність.

У *п'ятому розділі* викладено результати досліджень електрохімічної активності графіту, модифікованого продуктами піролізу триядерних гетерометалічних комплексів кобальту (III) з етаноламінами. Показано, що незалежно від марки графіту, при модифікуванні їх поверхні розчинами етаноламінових ГМК 2Co-Ni з подальшим піролізом, при використанні електроліту з гексафторофосфатом літію значно покращуться електрохімічні

характеристики графітів за рахунок утворення нанорозмірних каталітично-активних центрів. Останній факт підтверджений методами скануючої та проникаючої електронної мікроскопії.

Важливим моментом в роботах з неорганічної хімії є не тільки синтезувати нові сполуки, встановити їх склад, властивості та будову, але й визначити їх функціональне призначення, що і було зроблено дисертантом у *шостому розділі*.

Для гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами за участю фулеренів і вуглецевих нанотрубок показана каталітична активність в електрохімічних реакціях відновлення іонів літію в апротонних електролітах та розряду-іонізації водню в водних електролітах.

Загалом, проведені дослідження, які були виконані досить детально та методологічно вірно, дозволили авторові зробити ряд цікавих висновків та узагальнень, щоб було б неможливим без використання сучасних фізико-хімічних методів аналізу (ЕСП, ДТА, ПЕМ, СЕМ електронна мікроскопія, високоефективна рідинна та газова хроматографія). Це забезпечило *достовірність* наукових результатів дисертаційної роботи.

Зульф'ягаровим А.О. одержано наукові результати, які обумовлюють *наукову новизну* виконаного дослідження, серед яких як найбільш суттєві можна відмітити наступні:

- розроблено методику синтезу гетеротриядерних комплексів Co(II) та Ni(II) з етаноламінами в метанольних розчинах без додаткового виділення з реакціоного середовища ВКС кобальту, що дало можливість проводити процес комплексоутворення в одну стадію;
- встановлено склад та будова синтезованих ГМК та показано, що внутрішня координаційна сфера іону Ni(II) в комплексах сформована містковими атомами кисню комплексного екзо-ліганду, в якості якого виступіє ВКС Co(III) з моно-, ди- або триетаноламіном. Будова комплексів підтверджена квантово-хімічними розрахунами;

- встановлена оптимальна температура піролізу ГМК, проаналізовано якісний та кількісний склад летких продуктів піролізу, запропонована схема термодеструкції синтезованих комплексів, що задовільно пояснює утворення активних «шпінельних» центрів на поверхні вуглецевих наноматеріалів;
- встановлена можливість значного покращення ефективності роботи вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню методом модифікування поверхні наноматеріалів комплексами з моноетаноламіном;
- з використанням продуктів піролізу моноетаноламінного комплексу 2Co-Ni в якості електрокаталізатору електрохімічним методом отримано фулериди літію Li_nC_{60} високим вмістом літію, який може оборотно інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$, а надлишкові атоми металу можна видалити за допомогою анодного струму.

В аспекті *прикладного значення* роботи варто відмітити виявлені автором електрокаталітичні властивості продуктів піролізу ГМК на поверхні вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню, а також використання розчинів ГМК для модифікування поверхні графітового електроду для створення літій-іонних хімічних джерел струму з поліпшеними електрохімічними характеристиками.

Враховую, що експериментальна частина дисертації та інтерпретація отриманих результатів повністю розкривають ціль та задачі, які були поставлені перед дисертантом.

Основні результати роботи опубліковано у 10 статтях у фахових наукових журналах, 1 розділу у колективній монографії, 19 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Автореферат дисертації відповідає вимогам, що висуваються до авторефератів кандидатських дисертацій та повністю відображає зміст

дисертаційної роботи. Загальна характеристика роботи, висновки в дисертації та авторефераті тотожні.

При ознайомленні з дисертаційною роботою виникли деякі питання, зауваження та побажання:

1. В роботі сформульовано завдання «дослідити механізм термічної деструкції триядерних комплексних сполук 2Co-Ni з аміноспиртовими лігандами» (стор.20, 22). На мій погляд, таке формулювання є некоректним, оскільки визначення **механізму** терморозкладу передбачає отримання певних кінетичних параметрів, таких як порядок та швидкість реакції, енергії активації та ін. Тому більш правильним було б завдання «запропонувати **схему розкладу** сполук а процесі термічного розкладу».

2. Автор вказує, що за допомогою квантово-хімічних розрахунків **встановлена!** будова гетероядерних комплексів. Але ж квантово-хімічними розрахунками можна підтвердити будову, яку встановлюють за допомогою сукупністю фізико-хімічних методів аналізу (в даному випадку ЕСП та ІЧ-спектроскопією).

3. При аналізі даних ІЧ-спектроскопії автором допущені грубі помилки: про яку координацію СН-груп в комплексах йде мова? Хіба ж алкільні групи приймають участь в утворенні зв'язку з металом-комплексоутворювачем? Мені такий факт не відомий! При наявності в молекулах аміноспиртів таких сильних донорних атомів, як кисень гідроксо-групи та нітроген аміногрупи, зроблений автором висновок стосовно координації CH_2 -груп в комплексах є нонсенсом. Крім того, це ствердження протирічить висновку 2 дисертації.

4. Не зрозуміло, яким чином автор з'ясовує утворення зв'язку М-Н на підставі даних ІЧ-спектроскопії? В тексті дисертації (стор.57) йде мова про такий зв'язок, хоча не ясно при якій частоті коливання він спостерігається, а в табл. 3.2 – віднесення коливання $\nu(\text{M-N})$ взагалі відсутнє. Крім того, на рис. 3.2, спектр 2 ідентифікована смуга поглинання при 425 cm^{-1} . Не зрозуміло звідки вона взялась, якщо у розд.2 вказано, що ІЧ-спетри записано в області $450\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

5. Як можна на приведених ІЧ-спектрах розрізнити зв'язок Co-O та Ni-O? Чи близька будова твердих гетерометалічних комплексів до їх будови у розчинах?
6. За допомогою якого методу встановлено склад кінцевих продуктів термодеструкції гетерометалічних комплексів та доведено, що вони мають структуру шпінелі?
7. Про які структурні перетворення в кінцевих продуктах піролізу йде мова, якщо на теромграмах (рис.4.1., 4.2.) при температурах вище за 600⁰С не спостерігається майже ніяких термоефектів?
8. У підрозділі 4.3.3 в реакції 4.3 одним з продуктів піролізу є оксид нітрогену(IV), що закономірно при термічному розкладі нітратів. Однак його утворення не описано ні в тексті рукопису, ні в результатах маспектрометричної ідентифікації. Враховуючи, що молекулярна маса цієї сполуки становить 46 а.о.м., що перевищує обмеження методу в 25 а.о.м. виникає питання звідки NO₂ з'являється в продуктах реакції 4.3?
9. В розділі 4.1, присвяченому дослідженню процесу піролізу гетероядерних комплексів методом ДТА було б доречно додатково провести дослідження втрати мас під час термічного розкладу зразків. Це дало б можливість більш точно описати процеси, що відбуваються внаслідок термодеструкції та більш широко вивчити перетворення в структурі вуглецевих матеріалів.
10. В тексті дисертації є ряд помилок (стор. 18, 42, 45, 47, 57, 67, 73 та ін.), невдалих фраз (стор. 67, 58, 87,). Крім того не має «методу електронних спектрів поглинання» (стор.45, 57), а є **метод електронної спектроскопії поглинання!**

Зроблені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертація Зульфiгарова А.О. є завершеною науково-дослідною роботою і містить нові цікаві науково обґрунтовані результати.

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота ЗУЛЬФІГАРОВА Артура Олеговича «Гетерометалічні комплексні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез, будова, електрокаталітичні властивості»

за актуальністю теми, обсягом одержаного експериментального матеріалу, науковою новизною та обґрунтованістю висновків та рекомендацій відповідає п. п. 9, 11, 12, 13 до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р.), а її автор ЗУЛЬФІГАРОВ Артур Олегович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Доктор хімічних наук, ст.н.с.

О.К. Трунова



Підпис зав. відділу ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України доктора хім.наук, ст. н .с. Трунової О.К. засвідчую.



Вчений секретар ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України


Кандидат хімічних наук



Л.С.Лісюк.

Відгук надійшов: 16.03.18

Вчений секретар:



(Т. Яремчук)