ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ФЕДОРОВА ЯРОСЛАВА ВІТАЛІЙОВИЧА

«Координаційні сполуки Sm (III) та Eu (III) з ненасиченими β-дикетонами та металополімери на їх основі»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дослідження координаційних сполук лантанідів (Ln), завдяки їх визначній ролі у сучасній науці і технології, постійно знаходяться у центрі уваги багатьох наукових груп. Особливого інтересу набувають комплекси лантанідів з β-дикетонами, що викликано різноманістю властивостей та розширенням сфери їх практичного застосування як прекурсорів для синтезу матеріалів для оптичних світлодіодів, металічних наночастинок, люмінесцентних міток в біології та медицині і т.п. З точки зору розробки нових ефективних електролюмінісцентних матеріалів цікавими об'єктами дослідження є координаційні сполуки РЗЕ з β-дикетонами, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, оскільки полімеризація подібних сполук або їх кополімеризація з іншими мономерами дозволяє отримувати хімічно однорідні металополімери з великим спектром заданих властивостей. Перевагою мономерних та полімерних сполук в порівнянні з органічними люмінофорамі або комплексами *s-, p-, d-* металів є те, що іони лантанідів характеризуються вузькою смугою люмінесценції в широкому спектральному діапазоні, обумовленому переходами між *4f*-підрівнями, і досить великими значеннями часу життя збуджених станів. При цьому, в лантанідних β-дикетонатах інтенсивна катіонна люмінесценція досягається через передачу енергії зі збудженого ліганду на атом металу в хелатному комплексі за механізмом внутрішньої конверсії. Слід додати, що використання полімерних комплексів з лантанідами дозволяє створювати високоефективні люмінесцентні матеріали ще і за рахунок антенного ефекту. Треба відмітити ще декілька корисних властивостей β-дикетонатів РЗЕ, таких як стійкість на повітрі, розчинність в органічних розчинниках, невелика вартість то що.

На жаль, низькомолекулярні комплекси не технологічні, оскільки при одержанні плівок має місце їх кристалізація, що обумовлено порушенням агрегативної стійкості системи. З метою запобіганню цього ефекту необхідно одержувати полімерні сполуки на основі мономерних металокомплексів. Крім того, що використання полімерних сполук як емісійних матеріалів, які вже мають електронну провідність, дозволить зменшити кількість шарів при створенні світловипромінюючих діодів. Все вище викладене обумовлює розвиток досліджень по розробці методів синтезу, як лігандів, що містять ненасичені замісники в хелатних кільцях, так і лантанідних металокомплексів та металополімерів на їх основі.

В силу цього, дисертаційна робота Федорова Я.В., яка спрямована на синтез, дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів Sm(III) і Eu(III) з ненасиченими β-дикетонами та

отримання металоорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на їх основі, є ***актуальною*** та важливою як з теоретичної, так і з практичної точки зору сучасної хімії координаційних сполук.

Вибраний напрямок пов'язаний з тематичним планом науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: «Направлений стимульований синтез (хімічний, механохімічний, темплатний та ін.) нових координаційних сполук (дикетонати та їх N-похідні, форміати та пропіонати, комплексонати та алкілтіокарбомінати 3-*d* та 4-*d* металів) та неорганічних матеріалів» (282Е) (№ держ. реєстрації 0108U000591, 2008-2011 рр.), «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb-прекурсорів функціональних матеріалів» (296Е) (№ держ. реєстрації 0112U002294, 2012-2014 рр.), «Нові типи нанокомпозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів, Розділ 2 «Відпрацювання технологічних аспектів одержання створених інфрачервоних випромінювачів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки», (№ держ. реєстрації 0110U004670, 2010-2014 рр.); «Синтез, дослідження та властивості металополімерних комплексів d- та f – металів» (Ф54./165-2013) в рамках спільного проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «ДФФД – БРФФД –2013» (№ держ. реєстрації 0113U005367, 2013-2014 рр.).

Дисертація Федорова Я.В. являє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літературу, що містить 182 найменування. Роботу викладено на 159 сторінках машинописного тексту, вона містить 24 таблиці, ілюстрована 67 рисунками.

У ***вступі*** дано обґрунтування вибору теми дисертаційної роботи та її актуальність, визначено мету, задачі, об’єкт та предмет дослідження, сформульовано наукову новизну одержаних результатів та практичну цінність роботи.

Огляд літератури за темою дисертації, представлений ***в першому розділі***, достатньо повно відображує сучасний стан проблеми. Проаналізовано дані стосовно існуючих методів синтезу координаційних сполук лантанідів з β-дикетонами, обговорено особливості будови та спектрально-люмінесцентних властивостей β-дикетонатів всього ряду РЗЕ. Особливу увагу приділено комплексам Sm(III) та Eu(III), які випромінюють у видимій області спектру. Досить детально розглянуті і процеси полімеризації металокомплексів, і можливості застосування β-дикетонатів Ln(III) як емісійних шарів в OLED.

В другому розділі охарактеризовано вихідні речовини, описано експериментальні методики синтезу як ненасичених β-дикетонів, так і координаційних сполук Sm(III) та Eu(III) (мономерів та полімерів) на їх основі. Описано методи фізико-хімічних досліджень, що застосовувались у роботі (елементний аналіз, методи ^{1}H ЯМР, ІЧ-, електронної, люмінесцентної спектроскопії, ДТА, ТЕМ- та SEM- електронна мікроскопія, метод динамічного розсіювання світла).

Автором синтезовано два ненасичених *β*-дикетони (2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhpd)) реакцією конденсації Кляйзена з використанням етилового естеру метакрилової кислоти та ацетофенону або 2-метилбутанону-2 як вихідних реагентів відповідно, оптимізовано основні параметри синтезу, що дозволило отримати *β*-дикетони з досить непоганими виходами (~70%). Достатньо повно наведені методики синтезу як *β*-дикетонатів Sm(III) та Eu(III), так і металополімерів на їх основі. Дисертантом одержано 6 нових металокомплексів та 9 метало- та кополімерів, які охарактеризовані комплексом сучасних фізико-хімічних методів.

Третій та четвертий розділи дисертації Федорова Я.В. присвячені обговоренню результатів дослідження стосовно будови та спектрально-люмінесцентних властивостей металокомплексів та полімерів Sm(III) та Eu(III) з синтезованими *β*-дикетонами у розчині та твердому стані. Показано, що в *трис*-комплексах для іонів Ln(III) властиво КЧ 8, *β*-дикетонатні ліганди координовані до центрального атома бідентатно-циклічно, а координаційна сфера доповнюється або 2 молекулами води, або молекулою фенантроліну (у випадку змішанолігандних комплексів). При полімеризації координаційне оточення центрального атома залишається незмінним. Достатньо детально та на високому професійному рівні в роботі проведено аналіз даних електронної спектроскопії, що дозволило встановити симетрію комплексів та підтвердити їх будову, розрахувати параметри та оцінити вклад ковалентної складової у зв'язок Ln-O для *β*-дикетонатів обох лантанідів.

Для всіх вивчених координаційних сполук було виявлено, що, не залежно від природи ліганду, вони проявляють ефективну 4*f*-люмінесценцію у видимій області спектру, характерну для іонів Sm(III) та Eu(III), хоча комплекси з dmhpd мають більш низьку інтенсивність емісії, ніж метакроїлацетофеноати, що автор пов'язує з олігомерністю самого *β*-дикетону. За результатами спектрально-люмінесцентних досліджень Федоровим Я.В. було розраховано квантові виходи люмінесценції для всіх сполук на основі mphpd і показано, що φ_{4f} для лантанідних металополімерів вищий, ніж для мономерних сполук, а інтенсивність люмінесценції сполук самарію є нижчою ніж для сполук європію за рахунок меншої різниці в енергії збудженого та основного рівнів лантанідів.

Викликає задоволення, що в роботі проведено порівняльний аналіз люмінесцентних властивостей аналогічних комплексів Sm(III) та Eu(III) між собою, спираючись на електронну будову відповідних іонів та спектральні дослідження.

Оскільки на сьогоднішній день перспективним напрямком в усіх галузях науки та техніки вважається створення нових функціональних наноматеріалів, в дисертаційній роботі було проведено дослідження розмірів частинок одержаних металокомплексів та металополімерів методом динамічного розсіювання світла, визначено розподіл наночастинок за радіусами у розчині диметилформаміду та хлороформу. Це дозволило автору підібрати оптимальний розчинник для отримання однорідних тонких плівок, яким є хлороформ, оскільки він дозволяє одержувати монодисперсні ультрамікрогетерогенні систем. Підтвердженням нанорозмірності синтезованих сполук є дані електронної мікроскопії.

Сильною стороною роботи можна вважати те, що дисертанту вдалося не тільки синтезувати, дослідити та описати нові координаційні сполуки Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими *β*-дикетонами, а й ще знайти їм практичне застосування як емісійних шарів в світлодіодах. Результати по створенню металорганічних світловипромінюючих планарних гетероструктур на основі полімерних сполук лантанідів та дослідженню їх електролюмінесції представлено у ***п'ятому розділі*** дисертаційної роботи. Федоровим Я.В. вперше створено 20 нових планарних гетероструктур типу ITO/$[Ln(mphpd)_3]_n$/Al, ITO/PVC/$[Ln(mphpd)_3]_n$/Al ITO/PEDOT:PSS$[Ln(mphpd)_3 \cdot Phen]_n$/PVK/Al, для яких записано вольт-амперні характеристики та спектри електролюмінесценції. Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінісцентних пристроях.

Дисертантом одержано наукові результати, які обумовлюють ***наукову новизну*** виконаного фундаментального дослідження, серед яких як найбільш суттєві можна відмітити наступні:

- вперше синтезовані нові металокомплекси та металополімери Sm(III) і Eu(III) з β-дикетонами, які місять ненасичені замісники в α-положенні хелатного кільця;
- встановлено симетрію та будову координаційного поліедру синтезованих комплексів в твердому стані і в розчинах;
- доведено, що комплекси на основі mphpd є мономерними сполуками, а на основі dmhpd – олігомерами;
- показано, що для *β*-дикетонатів лантанідів властиво КЧ=8, тетрагональна симетрія (C_4, C_{4v}), що відповідає формі координаційного поліедру квадратна антипризма;
- системно досліджено спектрально-люмінесцентні властивості металокомплексів та полімерів на їх основі в розчинах, твердому стані, плівках і показано, що всі сполуки проявляють ефективну червону люмінесценцію;
- для полімерних комплексів обох лантанідів інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції вищі ніж для мономерних сполук;
- доведено, що синтезовані комплекси та їх металополімери в полярних органічних розчинниках (ДМФА, хлороформ) є нанодисперсними системами з розміром частинок 30 - 80 нм. При чому у хлороформу середній розмір наночастинок значно менший, ніж у ДМФА.
- вперше досліджено кінетику радикальної полімеризації метакроїлацетофеноатів Ln(III) та показано, що швидкість полімеризації комплексів, не залежно від іону лантаніда, практично однакова, що обумовлено близькою електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня Ln^{3+}.

Практичне значення одержаних результатів проведеного Федоровим Я.В. дослідження полягає у тому, що розроблені методи синтезу ненасичених *β*-дикетонатних комплексів Eu^{3+} та Sm^{3+} дозволяють отримувати сполуки заданого

складу для всього ряду лантанідів, а радикальна полімеризація металокомплексів дозволяє одержувати однорідні за хімічним складом полімерні матеріали.Отримані результати свідчать про перспективність використання синтезованих металополімерів, як прекурсорів в органічних електролюмінісцентних пристроях.

Вважаю, що експериментальна частина дисертації та інтерпретація отриманих результатів повністю розкривають ціль та задачі, які були поставлені перед дисертантом. Отримані результати являються новими та мало висвітленими в літературі. Висновки зроблені на підставі одержаних результатів є обґрунтованими та узгоджуються із масивом експериментальних даних. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, аргументація зроблених в роботі висновків забезпечені надійністю використаних взаємодоповнюючих методів дослідження.

Основні результати роботи опубліковано у 5 статтях та тезах 10 доповідей на наукових конференціях різного рівня.

Автореферат та наукові публікації повністю відображають зміст дисертаційної роботи. Загальна характеристика роботи, висновки в дисертації та авторефераті тотожні.

По дисертаційні роботі виникли деякі питання та зауваження:

1. Огляд літератури є досить об’ємним, його можна було б скоротити, зупинившись лише на характеристиці досліджуваних металів, а не приводити загальну характеристику всього ряду лантанідів (розділ 1.1, 1.3).
2. Логічним є порівняння властивостей полімерів, одержаних гомополімеризацією металокомплексів, з полімерами, одержаними інтеркаляцією металів в полімерну матрицю, на прикладі одного і того ж β-дикетону (наприклад метакроїлацетофенону). На жаль в роботі, хоча і якісно, але проведено порівняння полімерних комплексів з різними β-дикетонами.
3. В розд.4, табл.4.9 наведені параметри люмінесценції β-дикетонатних комплексів Eu(III), такі ж параметри хотілось би побачити і для комплексів Sm(III), що дозволило б більш глибоко провести порівняння люмінесцентних властивостей сполук обраних лантанідів**.**
4. На жаль, в роботі не приведено жодних кількісних характеристик світлодіодів (яскравості та ефективності світіння), що не дозволяє з впевненістю констатувати переваги створених структур перед існуючими.
5. Висновок 2, вочевидь, містить досадну описку: із зростанням порядкового номера лантаніду та зменшенням іонного радіусу ковалентний внесок повинен зменшуватись, а не зростати. Тим більше, що це відбувається при одночасному підсиленні вкладу іонного зв’язку. І цей висновок абсолютно правильно зроблений в тексті роботи (розд.3, стор.74).

6. Висновок 5 містить твердження, що для змішанолігандних комплексів інтенсивність люмінесценції вища. Проте у тексті роботи сказано, що така поведінка характерна для сполук Sm(III), а у разі Eu(III) відбувається зменшення $I_{люм.}$ у 1.5 рази, що автор пояснює зміненням природи зв'язку метал-ліганд. Тож, характер впливу фенантролінового ліганду потребує уточнення.
7. В тексті дисертації є неточності у позначенні отриманих сполук. Наприклад, гідратовані трис-комплекси позначаються як $Ln(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$ або $Ln(mphpd)_3$. Крім того, через крапку прийнято позначати зовнішньосферні молекули. Тобто, гідратовані та фенатролінвмісні сполуки доцільно було б позначити як $Ln(mphpd)_3(H_2O)_2$ та $Ln(mphpd)_3Phen$, відповідно.
8. У деяких таблицях (3.6, 4.1, 4.5) в тексті дисертації значення спектральних параметрів наведені з різним числом знаків після коми. Так, в одному стовпчику зустрічаються дані з точністю до 1-3 знаків, або до 2-4 знаків після коми.

Перелічені зауваження ніяким чином не знижують загального позитивного враження про проведене здобувачем наукове дослідження. Вважаю, що дисертація Федорова Я.В. «Координаційні сполуки Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β-дикетонами та металополімери на їх основі» за обсягом одержаного експериментального матеріалу, новизною та значущістю одержаних результатів **відповідає** п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор **ФЕДОРОВ Ярослав Віталійович** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – «неорганічна хімія».

Офіційний опонент
завідувач кафедри медичної та загальної хімії
Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця
доктор хімічних наук, професор Калібабчук В.О.

Підпис д.х.н., проф. В.О. Калібабчук засвідчую

ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР УНІВЕРСИТЕТУ
16 06 2016

Відгук надійшов у спеціалізовану вчену раду
Д26.218.01 16.06.16
Вчений секретар: (Т. Ярешгуз)