

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Івахи Надії Борисівни «Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III)»,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Координаційні сполуки лантаноїдів знаходяться у центрі уваги багатьох дослідницьких груп по всьому світу. Особлива увага приділяється дослідженням, спрямованим на пошук люмінесцентних матеріалів. Люмінесценція тризарядних іонів лантаноїдів є предметом досліджень у багатьох наукових галузях від лазерної фізики до молекулярної біології, що спричинено перспективою їх практичного застосування в генераторах світла, сенсорах, оптичних підсилювачах, лазерах, плоских дисплеях, флуоресцентному освітленні, медичній діагностиці. Специфіка механізму люмінесценції, обумовленої $f-f$ -переходами, дозволяє отримати монохроматичне випромінювання, що принципово відрізняє їх від люмінофорів чисто органічної природи. Незважаючи на те, що люмінесценція іонів лантаноїдів у видимій ділянці спектру вже знайшла своє широке застосування дослідження інтенсивно продовжуються з метою покращення характеристик люмінесцентних матеріалів. Одночасно, інтерес до вивчення ІЧ- люмінесценції іонів РЗЕ надзвичайно посилився відповідно до вимог сучасної біомедицини. Одним із напрямків покращення люмінесцентних властивостей таких матеріалів є створення гетероядерних координаційних сполук, на основі іонів РЗЕ.

Дисертаційна робота Івахи Надії Борисівни присвячена синтезу та дослідженню нових моно- та димерних, моно- та гетерометальних координаційних сполук, що містять Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) з лігандами β -дикарбонільного типу, які мають у своєму складі замісники з

подвійними зв'язками, а також сполук полімерної будови, одержаних на основі синтезованих комплексів, придатних для створення люмінесцентних матеріалів.

З урахуванням вищезгаданого представлена робота, безумовно, є актуальною та цікавою як з фундаментальної, так і з практичної точки зору.

Дисертаційна робота виконана в рамках ряду тем відповідно до держбюджетних науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Дисертаційна робота Івахи Н.Б. представляє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури з 247 найменувань та додатку з переліком публікацій за темою дисертації. Загальний об'єм роботи складає 162 сторінки друкованого тексту, містить 70 рисунків та 26 таблиць.

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

У першому розділі представлений огляд літератури за темою дисертації, який відображає сучасний стан проблеми. Наведено загальні відомості про специфіку β -дикарбонільних сполук та комплексів перехідних металів на їх основі, розглянуті основні методи одержання таких координаційних сполук. Особливу увагу приділено люмінесцентним властивостям β -дикарбонільних комплексів лантанідів та їх практичному значенню. Узагальнено літературні дані про можливості одержання металовмісних полімерних сполук, виходячи з комплексів з лігандами, що містять подвійні зв'язки, та шляхи покращення люмінесцентних

характеристик матеріалів на їх основі. Спираючись на аналіз літературних даних, автором сформульовані короткі висновки, на основі яких обрано мету та визначено задачі проведених досліджень.

В другому розділі наведено перелік використаних в роботі реактивів, методики синтезу координаційних сполук, результати елементного аналізу та спектральні характеристики. Наведено також методику проведення радикальної полімеризації β -дикарбонільних координаційних сполук. В кінці розділу перелічені методи дослідження, використані у роботі, та надано їх коротку характеристику.

Третій розділ присвячено вивченню синтезованих мономерних комплексів у твердому стані методами ІЧ спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та диференціально-термічного аналізу, а також розчинів одержаних комплексів методом електронної спектроскопії поглинання. На підставі проведених досліджень автором було зроблено висновок про спосіб координації лігандів, будову синтезованих мономерних координаційних сполук, форму та симетрію їх координаційних поліедрів.

У четвертому розділі наведені результати дослідження процесів полімеризації синтезованих координаційних сполук. Описано та охарактеризовано металовмісні полімери та кополімери з вінілкарбазолом, стиролом та метилометакрилатом. Проаналізовано спектральні дані та результати люмінесцентних досліджень.

П'ятий розділ присвячений дослідженню змішанолігандних та гетерометалічних сполук, аналізу люмінесцентних характеристик комплексів металів гомо- та кополімерів на їх основі. Основну увагу приділено люмінесцентним дослідженням сполук неодиму та ітербію. Показана додаткова сенсibilізація при використанні гетерометалічних цинквмісних сполук. Проаналізовано також результати досліджень одержаних сполук методами TEM- та SEM- спектроскопії та динамічного розсіювання світла.

Висновки, зроблені на підставі проведених досліджень, викладені автором у 7 пунктах.

Слід відзначити високу якість інтерпретації одержаних результатів. Для характеристики отриманих сполук автор застосувала сучасні та найбільш інформативні методи дослідження: електронну спектроскопію поглинання та спектроскопію дифузного відбиття, ІЧ-, люмінесцентну та ЕПР спектроскопії, елементний та диференціально-термічний аналіз, ТЕМ- та SEM- спектроскопію, метод динамічного розсіювання світла. Можна стверджувати, що основні наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані у дисертації, достатньо обґрунтовані та є достовірними.

Автором виконано фундаментальне наукове дослідження та одержані **нові наукові результати**, серед яких як найбільш суттєві можна відмітити наступні:

Синтезовано і виділено в індивідуальному стані 62 координаційні сполуки Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) з лігандами β -дикарбонільного типу, які мають у своєму складі замісники з подвійними зв'язками, 54 з яких одержано вперше.

На основі мономерних комплексів одержано металополімери та досліджено їх люмінесцентні властивості.

Досліджено кінетику радикальної полімеризації металополімерів на основі Nd(III), Er(III), Yb(III) з метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом.

Автором одержано металополімерні сполуки, які характеризуються інтенсивною люмінесценцією в ІЧ області, що може бути використано для створення матеріалів біомедичного призначення. Це визначає безсумнівну **практичну значимість** представленої роботи.

Основні результати роботи опубліковано у 10 статтях та тезах 12 доповідей, які повністю відображають основний зміст дисертації. Отримано патент України на корисну модель. Роботу апробовано на авторитетних

вітчизняних та міжнародних наукових конференціях. Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертації.

При ознайомленні з дисертаційною роботою виникли наступні питання та зауваження:

1. Гетерометалічні комплекси було одержано при взаємодії суміші солей $3d$ та $4f$ металів із розрахованою кількістю відповідного ліганду. Осади комплексів, що утворювались, промивали, висушували та досліджували без додаткової перекристалізації (стор. 64). Як довести, що утворилися саме гетерометалічні комплекси, а не суміш комплексів $3d$ та $4f$ металів?
2. Чому автор вважає, що певна частка молекул води, що входять до складу синтезованих сполук знаходиться у зовнішній координаційній сфері? (стор. 65, табл. 2.2.)
3. У табл. 3.1 на стор. 74 при віднесенні смуг позначено $\nu_{as}(\text{CO})$, $\nu_s(\text{CO})$ та $\nu(\text{CO})$. Про які коливання йдеться в останньому випадку?
4. Яким чином на підставі ІЧ досліджень можна зробити висновок не тільки про бідентатну, а і про циклічну координацію ліганду? (стор. 75).
5. Чому автор вважає, що зміщення смуги поглинання у високочастотну область може свідчити про «підсилення поля лігандів»? (стор. 78)
6. Розклад на 3 гаусові складові на наш погляд не є переконливим. Виходячи із загального вигляду смуги відбиття, більш логічним було б розкласти її на 2 складові (стор. 77).
7. Певні незручності при читанні роботи створює використання різних одиниць. Нанометри використовуються при графічному представленні спектрів, а в таблицях дані наведено в обернених сантиметрах.

8. Нажаль, у додатки не винесено первинні дані спектральних та термогравіметричних досліджень для багатьох синтезованих сполук, які часом вкрай потрібні для доведення висновків, сформульованих автором (наприклад, бажано було б навести термограми комплексів Cu(II), Ni(II) – стор. 76, спектри дифузного відбиття та електронні спектри поглинання комплексів Ni(II) – стор. 79 та ін).
9. У роботі іноді зустрічаються орфографічні помилки, неточні або невдалі вирази:
«для підвищення люмінесцентних властивостей» (стор. 4),
«фенатролін» замість «фенантролін» (стор. 4, 6, 24, 64), «практично всі лантанойди можуть мати люмінесценцію» (стор. 39), «координація металів з функціональними групами лігандів» (стор. 70), у дисертації дві сторінки мають номер 162.

Перелічені зауваження ні в якій мірі не знижують загального позитивного враження про проведене здобувачем наукове дослідження. Робота виконана на високому експериментальному та теоретичному рівні. Достовірність наукових висновків визначається застосуванням сучасних, взаємодоповнюючих методів дослідження, що свідчить про високу професійну кваліфікацію автора. Дисертація гарно оформлена, чітко та грамотно написана, легко читається. Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають її зміст.

На основі викладеного вище вважаю, що кваліфікаційна робота **Івахи Надії Борисівни «Синтез і властивості моно- та полімерних β-дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III)»**, за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків і рекомендацій відповідає вимогам 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами,

внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.) та всім вимогам Міністерства освіти і науки України щодо кандидатських дисертацій, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

професор кафедри неорганічної хімії
хімічного факультету Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор

В.М. Амірханов



Відгук надійшов до спеціалізованої вченої
ради Дзв. 218.01 08.10.18р.
Великий секретар: (Т. Яремчук)