

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.

Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Унікальні фотофізичні властивості координаційних сполук іонів лантанідів, а саме широкий спектр випромінювання, високий квантовий вихід люмінесценції, обумовлений електронними f-f-переходами, та вузька смуга емісії визначають широкі можливості їх застосування в якості матеріалів для світлоперетворюючих молекулярних та лазерних пристроїв, оптоволоконних підсилювачів, сенсорів тощо. У цьому плані полімери є зручними у використанні завдяки своїм фізико-механічним характеристикам. Проте, одержання таких матеріалів змішуванням комплексів РЗЕ з класичними високомолекулярними сполуками, обмежує їх застосування: такі композити недовговічні, із часом розшаровуються, особливо під дією сонячного світла.

Вельми перспективними вважаються матеріали, одержані полімеризацією та кополімеризацією мономерів, що містять координаційно зв'язаний метал. Тому робота, присвячена синтезу, дослідженню будови і спектрально-люмінесцентних властивостей β -дикарбонільних моно-, змішанолігандних та гетерометалічних комплексів $3d$ - та $4f$ -металів, металополімерів та кополімерів на їх основі, є, безумовно, актуальною.

Про актуальність теми також свідчить її зв'язок з державними науково-дослідними роботами в пріоритетних напрямках розвитку науки і техніки в Україні, а саме держбюджетною тематикою Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «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» державний (282Е) (№ держреєстрації 0108U000591, 2008-2011 рр.), «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb-прекурсорів функціональних матеріалів» державний (296Е) (№ держреєстрації 0112U002294, 2012-2014 рр.), «Нові типи нанокompозитних 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», (№ держреєстрації 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» (№ держреєстрації 0113U005367, 2013-2014 рр.), «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів $3d$ - та $4f$ -металів з фосфор та тіовмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями», державний (304Е), (№ держреєстрації 0115U002223, 2015-2018рр.).

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (247 найменувань) та додатку. Матеріали роботи викладені на 162 сторінках, містять 70 рисунків і 26 таблиць. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 192 сторінки.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ присвячено аналізу літературних даних щодо досліджень β -дикарбонільних координаційних сполук $3d$ - та $4f$ -металів, а також одержаних на їх основі полімерів та кополімерів. Зазначено, що роботи з полімеризації β -дикарбонільних комплексів проводилися Помогайло А.Д., групою одеських вчених під керівництвом Волошановського І.С. та співробітниками ІЗНХ ім. В.І. Вернадського. Обговорено спектрально-люмінесцентні характеристики лантанідних комплексів та можливості підвищення ефективності їх люмінесценції.

У *другому розділі* наведено методики синтезу гомо- та гетерометалічних, моно- та змішанолігандних координаційних сполук Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III) та Yb(III) з β -дикарбонільними лігандами, які містять ненасичені замісники в α -положенні (метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом), металополімерів і кополімерів на їх основі, а також фізико-хімічні методи дослідження нових сполук.

В *третьому розділі* представлено результати дослідження комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III) та Yb(III) з метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом у розчині та твердому стані сукупністю фізичних та хімічних методів. Встановлено їхній гідратний склад, спосіб координації лігандів та тип координаційного поліедру металів. Запропоновано схеми будови синтезованих сполук.

Четвертий розділ присвячений вивченню процесів полімеризації та кополімеризації синтезованих комплексів з вінілкарбазолом, стиролом та

метилметакрилатом, дослідженню спектральних та термічних властивостей одержаних металополімерів і кополімерів. Відзначено, що в них найближче координаційне оточення іонів металів та будова координаційного поліедру не змінюється, а процеси кополімеризації відбуваються швидше, ніж гомополімеризації.

У *п'ятому розділі* досліджено спектрально-люмінесцентні властивості моно-, змішанолігандних, гетероядерних та полімерних металокомплексів Nd(III), Er(III) та Yb(III). Проведено порівняння цих властивостей, показано, що відносна інтенсивність та ефективність люмінесценції металополімерів вища, ніж мономерних координаційних сполук. Встановлена нанорозмірність розглянутих сполук методами динамічного розсіювання світла та електронної мікроскопії.

Наукова новизна і достовірність результатів. Достовірність отриманих результатів підтверджена використанням сучасних методів дослідження: елементний та диференціально-термічний аналізи, ІЧ-, ЕПР- та люмінесцентна спектроскопії, електронна спектроскопія поглинання, спектроскопія дифузного відбиття, TEM- та SEM-електронна мікроскопія.

Наукову новизну дисертаційної роботи можна сформулювати у вигляді низки положень:

- синтезовано та виділено в твердому стані 62 комплекси 3*d*- та 4*f*-металів з ненасиченими β-дикарбонільними лігандами – метакроїлацетофеноном та алілацетоацетатом (54 одержано вперше);

- вперше всебічно досліджено змішанолігандні та гетерометалічні комплекси Ni(II), Cu(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) різного складу з β-дикарбонільними лігандами та фенантроліном в якості вторинного ліганду. Показано, що ліганди координовані до центрального атома бідентатно-циклічно незалежно від металу;

- з використанням синтезованих координаційних сполук в якості металовмісних мономерів одержано низку металополімерів та кополімерів з вінілкарбазолом, стиролом та метилметакрилатом, досліджено кінетику їх радикальної полімеризації. Доведено, що в металополімерах координаційне оточення іону металу не змінюється, вони мають рівномірний розподіл іону металу в усій полімерній матриці.

- встановлено, що всі одержані комплекси, металополімери та кополімери на їх основі проявляють ефективну 4*f*-люмінесценцію. Простежено закономірності зміни люмінесцентних властивостей залежно від природи ліганду, електронної будови центрального атома, наявності гетероатома для гетерометалічних та координованого фенантроліну для змішанолігандних комплексів, а також промислового мономеру, який був використаний при кополімеризації.

Отримані експериментальні дані достовірні, висновки та основні положення дисертації обґрунтовані і не викликають сумнівів.

Практичне значення результатів. Розроблені та апробовані методики синтезу гомо-, гетерометалічних та змішанолігандних комплексів, металополімерів та кополімерів на їх основі можуть бути використані в подальших експериментальних дослідженнях. На метод синтезу металополімерів лантанідів отримано патент України на корисну модель №100305 від 27.07.2015 р. Встановлені для ряду синтезованих сполук ефективна 4f-люмінесценція в ПЧ-області спектру та здатність утворювати тонкі рівномірні плівки, дозволяють запропонувати їх в якості прекурсорів люмінесцентних матеріалів.

Повнота викладення матеріалу дисертації. Основний зміст роботи відображено у 10 статтях, 8 з яких опубліковані у фахових виданнях (2 входять до наукометричної бази даних Scopus), та тезах 12 доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту і достатньо повно охоплює основні положення та результати. Дисертаційна робота написана із послідовним викладенням матеріалів дослідження, її оформлення відповідає вимогам.

Зауваження щодо змісту та оформлення.

1. В розділі 3.1.1. автор стверджує, що отримані дані ПЧ-спектроскопії вказують на «утворення октаедричної конфігурації координаційного вузла» та «утворення плоско-квадратних комплексів» (с. 75). Даний метод дозволяє визначити наявність та спосіб координації того чи іншого ліганду, а тип координаційного поліедру встановлюється іншими методами (ЕСП, СДВ, ЕПР та ін.), наведеними автором далі.

2. В роботі не наведено спосіб очищення сполук, які застосовувались в полімеризаційних процесах: вінілкарбазолу, стиролу, метилметакрилату, 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу). Проте очищення мономерів та ініціатору безпосередньо перед проведенням полімеризації є обов'язковою процедурою.

3. Не зрозумілим є той факт, що в металополімерах, отриманих полімеризацією комплексів лантанідів, згідно наведених формул координаційне число РЗЕ зменшується до 6 і відсутні молекули координованої води. Адже автор доводить їх наявність методами ПЧ-спектроскопії (смуга 3200-3600 cm^{-1} , с. 108), термогравиметрії (ендоефект при 132 °С, с. 109) і вказує на «аналогічне координаційне оточення іона лантаніду в мономерах та металополімерах» (с. 111).

4. На жаль, стаття, на яку посилається автор ([201], с. 67) не містить схеми полімеризації лантанідних комплексів. Доцільним було б навести схему в тексті дисертації, а не посилатись на неї.

5. В тексті дисертаційної роботи і авторефераті формули комплексів слід записувати у вигляді $[\text{Cu}(\text{mphpd})_2]$, або, за наявності координованої води, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mphpd})_2]$ чи $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mphpd})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в таблицях елементного аналізу доречно надавати бруто-формули.

6. В таблицях результатів термічного аналізу наведено лише пік, а не температурний інтервал ендоефектів. Виникає питання, на підставі чого розрізняли кількість кристалізаційної і координованої води у відповідних комплексах?

7. В тексті дисертації зустрічаються невдалі вирази (наприклад, «пониження координаційного числа комплексів» с.35) та невелика кількість друкарських помилок ($\text{Ni}(\text{mphpd})_3$ замість $\text{Ni}(\text{mphpd})_2$ с. 75 та ін.).

Висновок про відповідність дисертації вимогам.

Означені вище зауваження носять дискусійний або рекомендаційний характер і суттєво не впливають на загальне позитивне враження від дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота «Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$ » за актуальністю, науковим рівнем, новизною одержаних результатів відповідає всім вимогам, які пред'являють до кандидатських дисертацій, зокрема п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016), а її автор Іваха Надія Борисівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Професор кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова,
д-р хім. наук, професор

 О.Е. Марцинко

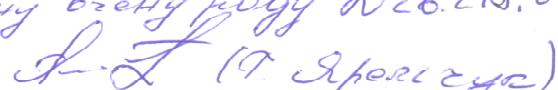
Підпис О.Е. Марцинко засвідчую:

Вчений секретар

ОНУ імені І.І. Мечникова



Курандо С.В. С.В. Курандо

Відгука надійшов у спеціалізовану вчену раду Д26.218.01
05.10.18 Вчений секретар:  (С.В. Курандо)