

Відгук офіційного опонента
на дисертаційну роботу Міщенко Артема Максимовича
"Вплив природи замісників та електронної будови металу на склад,
стійкість та властивості β -дикарбонільних комплексів лантанідів",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Координаційні сполуки іонів лантанідів розглядаються, а в багатьох випадках і застосовуються в сучасній техніці, для створення люмінесцентних і магнітних матеріалів, контрастуючих агентів для томографії, каталізаторів органічних реакцій тощо. Особливістю сполук лантанідів, завдяки яким вони мають великий потенціал для створення люмінесцентних матеріалів, є випромінювання світла з вузьким розподілом по частоті, можливість досягнення високих квантових виходів. В цьому аспекті перспективними є комплекси лантанідів з β -дикарбонільними сполуками, зокрема, β -кетоестерами та ненасиченими β -дикетонами, для яких характерна $4f$ -люмінесценція, зумовлена випромінювальними електронними переходами зі збудженого резонансного рівня іона Ln^{3+} . Дослідження особливостей будови таких сполук, механізму люмінесценції та впливу будови таких систем (зокрема, хімічної будови органічних лігандів) на їх люмінесцентні властивості є важливою задачею сучасної неорганічної хімії та хімічного матеріалознавства, що має значення як для розвитку фундаментальної науки, так і перспективу практичного застосування. Таким чином, робота А.М.Міщенко без сумніву є актуальною.

Актуальність роботи А.М.Міщенко також підтверджується тим, що вона виконувалася в рамках плану науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України «Нові типи нанокompatитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки» (№ державної реєстрації 0110U004670, 2010–2014 рр.); «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb –

прекурсорів функціональних матеріалів» (296E) (№ державної реєстрації 0112U002294, 2012–2014 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» (№ державної реєстрації 0113U005367, 2013–2014 рр.); «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів 3*d*- та 4*f*-металів з фосфор- та тіо-вмісними комплексонами, β-дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями» (304E) (№ державної реєстрації 0115U002223, 2015–2018 рр.).

Мета роботи А.М.Міщенко полягала у синтезі та дослідженні комплексів лантанідів з β-кетоестерами та β-дикетонами і встановленні кореляцій між складом, стійкістю та властивостями одержаних сполук залежно від природи замісників у β-дикарбонільному ліганді та електронної будови іонів Ln^{3+} .

Дисертаційна робота А.М.Міщенко є логічним завершеним науковим дослідженням. Вона складається з анотації, вступу, 5 основних розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та 3 додатків. Матеріали дисертації викладено на 162 сторінках і включають 41 таблицю та 64 рисунка. Об'єм дисертації відповідає встановленим вимогам до таких робіт.

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

В **першому розділі** наведено аналіз даних літератури будови комплексних сполук іонів лантанідів (III) з β-дикарбонільними лігандами – β-дикетонами та β-кетоестерами, та сформульовано мету та основні задачі роботи.

В **другому розділі** описано проведені експериментальні дослідження – наведено методики синтезу координаційних сполук Ln^{3+} з β-дикарбонільними лігандами ацетилацетоном (acac), метилацетоацетатом (meacac) і етилацетоацетатом (etacac) алілацетоацетатом (alacac) тощо, методики визначення констант утворення комплексів в розчинах, термодинамічних параметрів реакцій утворення комплексів Ln^{3+} , описано методи дослідження, застосовані в роботі, а також деталі квантово-хімічних розрахунків. Відзначено,

що константи утворення $\lg k_n$ комплексів LnL_n визначали методами рН-потенціометричного титрування або електронної спектроскопії. Стандартні значення ΔH°_{298} і ΔG°_{298} реакцій утворення координаційних сполук визначали за залежністю логарифмів термодинамічних констант утворення комплексів $\lg k_n^\circ$ від температури.

В **третьому розділі** представлено результати напів- та неемпіричних розрахунків енольних таутомерів асас, меасас, етасас і аласас, виконаних з метою дослідження впливу замісників на будову та властивості β -кетоестерів. В цьому розділі показано, що для розглянутих β -кетоестерів найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол, а величина π -електронної делокалізації менша в хелатному фрагменті β -кетоестерів меасас і етасас порівняно з β -дикетоном (а саме, асас).

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження комплексоутворення іонів Ln^{3+} з ацетилацетоном та β -кетоестерами (меасас, етасас і аласас) у водно-органічних розчинах. Автором проведено експерименти з рН-потенціометричного титрування та знайдено, що у системах $\text{Ln}^{3+} - \text{L}$ ($\text{L} = \text{асас, меасас, етасас}$) послідовно утворюються моно-, бі- і трилігандні комплекси. Встановлено, що константи утворення комплексів La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} і Lu^{3+} з меасас і етасас практично однакові, тобто природа замісника в β -кетоестері не впливає на стійкість комплексних сполук. Для всіх досліджених лігандів константи утворення комплексів з іонами лантанідів зростають зі збільшенням порядкового номера металу, що пояснюється зменшенням його іонного радіуса внаслідок лантанідного стиснення, але в дослідженому ряду лантанідів зі зростанням порядкового номеру елемента стійкість $\text{Ln}(\text{меасас})^{2+}$ зростає повільніше, а стійкість $\text{Ln}(\text{меасас})_3$ – швидше, ніж стійкість відповідних ацетилацетонатів, що автор пояснює зміною енергії електростатичної взаємодії між реагуючими іонами та зміною внеску ковалентності. На підставі одержаних констант утворення автором побудовано та проаналізовано діаграми розподілу комплексних форм LnL_n від рН. Окремо досліджено вплив іона металу на стійкість комплексів з β -кетоестератом меасас та показано, що величини $\lg k_n$ в ряду від La^{3+} до Lu^{3+} загалом зростають; таку залежність автор пояснює зменшенням іонних радіусів іонів Ln^{3+} в цьому ряду. Для координаційних сполук

іонів La^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Lu^{3+} розраховано стандартні зміни ΔH°_n та ΔG°_n в реакціях утворення комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ ($n = 1, 2$). Показано, що при зменшенні іонного радіуса Ln^{3+} величини $|\Delta H^\circ_n|$ переважно зростають, що узгоджується з іонною моделлю зв'язку метал–ліганд, а термодинамічна стійкість як моно-, так і білігандних комплексів визначається ентальпійним внеском. Склад та стійкість комплексів іонів лантанідів з meacac також визначено шляхом аналізу залежності інтенсивності смуг надчутливих переходів іонів Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} та Tm^{3+} від співвідношення реагентів та кислотності розчину. Автор робить висновок, що у випадку важчих лантанідів процес утворення комплексів протікає більш повно у більш кислому середовищі, що узгоджується з діаграмами розподілу комплексних форм у системах Ln^{3+} – meacac , побудованими на основі рН-потенціометричних даних. Методом молярних відношень визначено склад комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ та показано, що стехіометричне співвідношення метал:ліганд становить 1:3.

В цьому ж розділі проаналізовано зміну значення нефелоксетичного відношення β і параметру ковалентності δ в залежності від будови ліганду та їх зміни пояснено поляризуючою дією ліганду на $4f$ -електрони іонів Ln^{3+} .

За даними електронних спектрів із використанням опублікованих раніше кореляційних діаграм визначено, що значення координаційного числа іона Nd^{3+} в трилігандних комплексах, досліджених в дисертаційній роботі, дорівнює 8; таким чином, досліджені трилігандні комплекси неодиму (III) містять дві молекули розчинника в координаційній сфері. На підставі даних електронних спектрів автор також робить висновки про симетрію комплексів Nd^{3+} .

В п'ятому розділі автор наводить результати дослідження координаційних сполук лантанідів в твердому стані методами термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та оптичної спектроскопії (спектри дифузного відбиття, люмінесцентна спектроскопія).

В цьому розділі наведено аналіз взаємного впливу іону Ln^{3+} та ліганду (β -кетоестерів) на термічну стійкість сполук у твердому стані та особливості їх термічного розкладу. В розділі проаналізовано процеси термодеструкції β -кетоестератів – гідроксокомплексів $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та змішанолігандних комплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Шляхом аналізу

дериватограм і мас-спектрометричного визначення продуктів розкладу комплексів автор робить висновки про залежність температур дегідратації і піролізу комплексів від їх складу.

В цьому ж розділі автор наводить результати аналізу ІЧ-спектрів гідроксокомплексів La^{3+} , Gd^{3+} і Lu^{3+} з meacac, etacac і alacac. Для інтерпретації ІЧ-спектрів автором проведено нормально-координатний аналіз модельних монолігандних комплексів $\text{LnL}(\text{OH})_2$, що дозволило віднести найбільш важливі смуги в експериментальних ІЧ-спектрах досліджених сполук; автор робить висновки про зміну π -електронної делокалізації в естерній групі лігандів в залежності від природи іону лантаніду, що він пояснює посиленням поляризуючої дії катіона Ln^{3+} при зменшенні його іонного радіуса. На основі аналізу ІЧ-спектрів автор також робить висновки про димерну або полімерну будову комплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. На думку автора, ці сполуки складаються з катіонних фрагментів $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$, сполучених містковими аніонами NO_3^- або CH_3COO^- , на відміну від комплексів $\text{Ln}(\text{mrhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які мають мономерну будову.

Автором проведене ретельне дослідження електронних спектрів гідроксокомплексів La^{3+} і Lu^{3+} з meacac і etacac методом спектроскопії дифузного відбиття та проаналізовано залежність положень смуг від будови комплексів. В роботі також виміряно і проаналізовано спектри люмінесценції гідроксо- і змішанолігандних комплексів La^{3+} , що дозволило визначити енергії збуджених станів β -кетоестератних лігандів. Показано, що в спектрах флуоресценції змішанолігандних комплексів La^{3+} з meacac та нітрат- або ацетат-іонами максимум смуги зміщується у порівнянні зі спектром гідроксокомплексу, і таке зміщення залежить від протиіона, але будова вуглеводневого ланцюга алкоксильної групи β -кетоестератного ліганду практично не впливає на величину енергії збудженого триплетного стану ліганду.

В п'ятому розділі дисертаційної роботи також представлено результати дослідження і аналізу люмінесцентних властивостей комплексів Pr^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} і Yb^{3+} . Серед результатів такого дослідження можна відмітити, що спектр люмінесценції комплексу $\text{Tm}(\text{etacac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляє собою суперпозицію широкої смуги лігандної флуоресценції та менш інтенсивної смуги переходу

$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ іона Tm^{3+} , а за аналізом кривої затухання люмінесценції можна зробити висновок про наявність в цій сполуці одного випромінюючого центру; в комплексах Pr^{3+} випромінювання може відбуватися з двох електронних рівнів 3P_0 і 1D_2 , при цьому у спектрі люмінесценції $Pr(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$ найбільш інтенсивна смуга переходу $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$; в ряду $Yb(etacac)_2OH \cdot H_2O > Yb(meacac)_2OH \cdot H_2O > Yb(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$ величини квантового виходу зменшуються, що пояснюється більш жорсткою структурою β -кетоестератів у порівнянні з β -дикетонатами.

Дослідження А.М.Міщенка проведене на сучасному світовому рівні із застосуванням ряду методів аналізу та дослідження, таких, як елементний аналіз, термогравіметрія, рН-метричне титрування, ІЧ- та електронна спектроскопія поглинання і дифузного відбиття, люмінесцентна спектроскопія, автором також проведене квантово-хімічне моделювання β -дикарбонільних лігандів та лантанідних комплексів на їх основі.

В результаті виконання дисертаційної роботи А.М.Міщенком на основі систематичного дослідження комплексоутворення іонів Ln^{3+} з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом в розчинах визначено області існування комплексів різного складу, розраховано їх константи стійкості, показано вплив замісників у молекулах лігандів на стійкість β -дикарбонільних комплексів і доведено, що вищі значення констант утворення комплексів Ln^{3+} з метил- і етилацетоацетатом порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлені більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал-ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів. Цікавою особливістю роботи є результати визначення стандартних теплот утворення моно- і білігандних комплексів La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} і Lu^{3+} з метилацетоацетатом у розчині. А.М.Міщенком виділено 22 координаційні сполуки Ln^{3+} з аліфатичними β -кетоестерами та метакрилацетофеноном, з яких 15 синтезовано вперше, визначено їх склад, будову та досліджено спектрально-люмінесцентні властивості, показано, що в β -кетоестератах Ln^{3+} при збільшенні порядкового номера металу спостерігається зменшення величини супряження в хелатних фрагментах та її зростання в естерній групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона. Практичне значення роботи, на мою думку, полягає у всебічній характеристиці сполук лантанідів, які можуть знайти

застосування при створенні нових люмінесцентних і магнітних матеріалів, активних елементів люмінесцентних сенсорів тощо. Після ознайомлення з дисертаційною роботою в мене немає сумнівів в високій кваліфікації її автора, що відповідає вимогам до наукового рівня кандидата хімічних наук.

Робота А.М.Міщенко в цілому справляє добре враження, але після ознайомлення з текстом виникає ряд запитань та зауважень, які наведено нижче.

1. Для дослідження комплексоутворення автор використовує різні розчинники і їх суміші (етанол–вода, діоксан–вода–етилацетат). В яких межах можуть змінюватися константи стійкості комплексів при зміні розчиннику, чи може впливати склад розчиннику на загальні тенденції комплексоутворення, показані автором роботи, та, відповідно, наскільки можна порівнювати дані, одержані в різних розчинниках?

2. Як вказано на стор. 45, автор визначає активність іонів водню a_{H^+} в водно-етанольних розчинах за показами рН-метра і поправкою на розчинник. При цьому автор застосовує поняття рН для розчинів, що містять 90 % етанолу (розділ 4.1.2, стор. 79 і далі). Який фізичний зміст вкладає автор в поняття рН для цих систем, чи відображає воно покази рН-метра, кориговані покази рН-метра, чи перерахунок активності іонів водню a_{H^+} ?

3. На мою думку, недоліком роботи є відсутність даних рентгеноструктурного аналізу хоча б деяких представників досліджених автором рядів координаційних сполук. Такі дослідження могли б, наприклад, бути перевіркою висновку автора про координаційне число 8 в комплексах Nd^{3+} (стор. 95).

4. На стор. 90 автор на основі аналізу функцій утворення робить висновки про катіонних моно- і білігандних комплексів $Ln(alacac)^{2+}$ та $Ln(alacac)_2^+$. Які є докази існування в цих системах саме координаційних катіонів, а не, наприклад, нейтральних сполук з координуваними гідроксид-аніонами? Чи досліджував автор склад розчинів методами кондуктометрії або мас-спектрометрії?

5. Друга частина висновку 6 дисертації про те, що "гіпсо- або батохромний зсув смуги молекулярної люмінесценції порівняно зі спектром $La(meacac)_2OH \cdot H_2O$, що свідчить про вплив додаткового ліганду на розподіл електронної густини в β -кетоестератному аніоні" здається очевидним, оскільки

будь-який зсув смуги в спектрі люмінесценції (а висновок автора охоплює усі можливі варіанти такого зсуву) є наслідком зміни електронної будови люмінофору.

6. Серед практичних результатів роботи автор відмічає можливість використання результатів для підготовки монографій, що, на мою думку, не зовсім коректно, оскільки практична цінність монографій не більш очевидна, ніж практична цінність "вихідних даних" - результатів роботи.

7. Дисертаційна робота написана гарною літературною мовою, але в ній зустрічаються вирази, яких, на мою думку, треба було б уникати в кваліфікаційній роботі. Наприклад, автор використовує термін "літературний огляд" (стор. 42, 43) замість "огляд літератури"; вирази "*моно-, біс-, трис-*комплекси" використовується в розмовній мові, але не є загальноприйнятим.

Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи, не стосуються новизни роботи і її висновків.

Основний зміст роботи опубліковано у 10 статтях та тезах 8 доповідей. Публікації відповідають змісту роботи. Зміст автореферату адекватно відображає зміст дисертації.

Дисертаційна робота А.М.Міщенко "Вплив природи замісників та електронної будови металу на склад, стійкість та властивості β -дикарбонільних комплексів лантанідів" є завершеною науковою працею, в якій одержано нові наукові результати, що, на мою думку, в сукупності вирішують важливу наукову задачу визначення впливу будови β -дикарбонільних лігандів та умов утворення комплексів (зокрема, кислотності середовища) на склад, будову, спектральні і люмінесцентні властивості координаційних сполук лантанідів (III). Практичне значення роботи, на мою думку, визначається можливістю застосування досліджених координаційних сполук як основи для створення нових магнітних і люмінесцентних матеріалів. Висновки роботи ґрунтовані на великому масиві експериментальних даних і повністю обґрунтовані. Дисертаційна робота оформлена належним чином.

Вважаю, що дисертаційна робота за актуальністю обраної теми, науковою новизною, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його аналізу, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення відповідає вимогам п. 9, 11 – 13

"Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України 24 липня 2013 р. за № 567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р.), а здобувач – Міщенко Артем Максимович – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу пористих речовин і матеріалів

Інституту фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України

доктор хімічних наук

С.В. Колотілов

4 жовтня 2018 року

Підпис д.х.н. Колотілова С.В. засвідчую.

Вчений секретар Інституту фізичної хімії

ім. Л. В. Писаржевського НАН України

кандидат хімічних наук



Л.Ю. Долгіх

Відгуки надійшов у спеціалізовану вчену раду Д 26.218.01 05.10.18р.
Вчений секретар: [Signature] (П. Зражук)