

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **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

Дисертаційну роботу Міщенко Артема Максимовича присвячено вирішенню однієї з важливіших наукових проблем сучасної координаційної хімії – дослідженню комплексів лантанідів з β -дикарбонільними сполуками і встановленню кореляцій між складом, стійкістю та властивостями одержаних сполук залежно від природи замісників та електронної будови іонів лантанідів.

Для β -дикарбонільних комплексів більшості лантанідів є характерною 4f-люмінесценція, зумовлена випромінювальними електронними переходами зі збудженого резонансного рівня іона Ln(III). Люмінесцентні комплекси трьохзарядних іонів лантанідів з органічними лігандами викликають великий інтерес не лише з фундаментальної точки зору, але і через можливість їх практичного застосування при створенні оптичних перетворювачів, підсилювачів та хвилеводів, електролюмінесцентних пристроїв, люмінесцентних сенсорів та термометрів, лазерів, зондів та міток біомедичного призначення.

Одними з найбільш досліджених сполук лантанідів є β -дикетонати, що володіють унікальними фотофізичними характеристиками та є досить стабільними. β -Кетоестери є структурними аналогами β -дикетонів і здатні утворювати аналогічні шестичленні металоцикли. Однак, в літературі наявні протиріччя щодо складу β -кетоестератів Ln(III) у змішаних водно-органічних розчинниках, та майже не досліджено вплив замісників у складі лігандів на стійкість та спектрально-люмінесцентні властивості β -кетоестератних комплексів у порівнянні з відповідними β -дикетонатами.

Таким чином, встановлення кореляцій між складом, стійкістю та властивостями β -дикарбонільних комплексів лантанідів залежно від природи замісників при хелатному фрагменті ліганду та електронної будови іонів Ln(III) є актуальною науковою задачею не лише з теоретичної, але і практичної точки зору. Тому дисертаційна робота **Міщенко А.М.** є актуальною та відповідає сучасному

науковому рівню та перспективному напрямку досліджень в галузі хімії координаційних сполук.

Представлена робота є частиною серії досліджень, що проводяться у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «Нові типи нанокompозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів» (№ держ. реєстрації 0110U004670, 2010–2014 pp.); «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb – прекурсорів функціональних матеріалів» (№ держ. реєстрації 0112U002294, 2012–2014 pp.); «Синтез, дослідження та властивості металополімерних комплексів d- та f-металів» (№ держ. реєстрації 0113U005367, 2013–2014 pp.); «Створення нових гетерополядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів з фосфор- та тіо-вмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями» (№ держ. реєстрації 0115U002223, 2015–2018 pp.). Роботу виконано за підтримки стипендії Президента України для молодих вчених (2016–2018 pp.).

За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей у наукових журналах і 8 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях. Дисертація написана українською мовою і викладена на 162 сторінках машинописного тексту, вона складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та додатків. Текст дисертації містить 64 рисунки та 41 таблицю.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані і представлені в дисертаційній роботі Міщенко А.М. підтверджена та забезпечена цілим рядом комплексних заходів при її виконанні. Зокрема, вмілим підбором використаних методів аналізу, коректністю трактувань отриманих результатів, узгодженням їх з літературними даними, високою ефективністю розроблених методик синтезу комплексів лантанідів з широким колом β -дикарбонільних сполук. **Необхідно визнати авторські формулювання наукової новизни та практичного значення роботи достатньо чіткими і коректно обґрунтованими.**

В огляді літератури (першому розділі) проведено розгорнутий аналіз літературних даних щодо впливу катіону лантаніду та замісників у молекулах β -дикарбонільних сполук на будову та властивості відповідних комплексів лантанідів. Проведено класифікацію відомих сполук цього класу за особливостями будови та

методами отримання. Зроблено висновок про доцільність вивчення люмінесцентних властивостей β -кетоестератних комплексів у порівнянні з β -дикетонатними, які є відомими люмінофорами і мають широке коло практичного застосування. На підставі критичного аналізу наукової літератури сформульовано мету та основні задачі роботи.

Другий розділ дисертації містить перелік використаних в роботі реактивів, методик синтезу координаційних сполук Ln(III) з β -дикарбонільними лігандами, методик визначення констант утворення комплексів в розчинах та термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення, а також фізико-хімічних методів, які були застосовані для дослідження властивостей та будови комплексів і деталі виконаних квантово-хімічних розрахунків.

Комплекси β -кетоестерів в роботі були одержані взаємодією з нітратами або хлоридами лантанідів у водних та водно-діоксанових розчинах при мольному співвідношенні метал : ліганд : основа = 1:3:3. Комплекси Pr(III), Ho(III) і Yb(III) з метакрилацетофеноном одержували взаємодією неорганічних солей лантанідів з натрієвою сіллю β -дикетону, взятих у співвідношенні 1:3, у водно-спиртових розчинах. Для La(III), окрім гідросокомплексів, було також одержано два змішанолігандні внутрішньокомплексні сполуки, в яких позитивний заряд комплексу компенсовано нітрат- або ацетат-аніоном. Синтезовані сполуки досліджено із залученням широкого кола хімічних та фізико-хімічних методів дослідження, серед яких елементний, термогравіметричний аналіз, ІЧ, СДВ та рентгенівська енергодисперсійна спектроскопія.

В третьому розділі представлено результати напів- (PM7) та неемпіричних (MP2 і DFT/PBE0) розрахунків енольних таутомерів ацетилацетону та трьох алкілацетоацетатів, завдяки чому був встановлений вплив замісників при хелатному фрагменті на будову та властивості β -кетоестерів.

В результаті обчислень встановлено, що для розглянутих β -кетоестерів найбільш енергетично вигідним ізомером є цис-енол, у якому енолізація відбувається при атомі кисню кетонної СО-групи. Також знайдено, що величина π -електронної делокалізації менша в хелатному фрагменті β -кетоестерів порівняно з ацетилацетоном, що проявляється у менших значеннях геометричних індексів ароматичності, більший відстані між карбонільними атомами кисню та меншій енергії внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. При цьому будова вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника практично не впливає на розподіл електронної густини у молекулі β -кетоестеру.

У четвертому розділі представлено результати дослідження комплексоутворення іонів Ln(III) з серією алкілацетоацетатів у водно-органічних розчинах.

Методом рН-потенціометрії та електронної спектроскопії поглинання досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом у водно-органічних розчинниках. Серед 31 системи метал–ліганд 21 було досліджено вперше. Встановлено склад, стійкість, області існування та спектральні характеристики комплексів різного лігандного складу. Показано, що константи утворення β -кетоестератів Ln(III) вищі порівняно з відповідними ацетилацетонатами, що зумовлено більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів. Визначено стандартні теплоти реакцій утворення моно- і біс-комплексів лантанідів з метилацетоацетатом у розчині.

Показано, що іони Ln(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом утворюють моно-, біс- і трис-комплекси, для яких розраховано логарифми ступінчастих констант утворення. Незалежно від ліганду стійкість відповідних комплексних форм зростає зі збільшенням порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням іонних радіусів лантанідів внаслідок лантанідного стиснення. Показано, що вищі значення констант для комплексів Ln(III) з β -кетоестерами порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлені більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів. Константи утворення лантанідних комплексів однакового складу з метил- і етилацетоацетатом близькі, що зумовлено незначним впливом вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника ліганду на розподіл електронної густини у хелатному фрагменті і узгоджується з результатами проведених квантово-хімічних розрахунків.

Вперше досліджено комплексоутворення в системах Ln(III) – алілацетоацетат у змішаному розчиннику діоксан : вода : етилацетат та встановлено існування лише катіонних моно- і біс-комплексів незалежно від природи лантаніду. Трис-комплекси з алілацетоацетатом не вдалося отримати, ймовірно, внаслідок стеричних ускладнень, зумовлених наявністю в молекулі ліганду довгого алільного ланцюга.

П'ятий розділ присвячено дослідженню взаємного впливу металу та ліганду на будову та властивості координаційних сполук Ln(III) з β -кетоестерами та метакрилацетофеноном у твердому стані.

У твердому стані синтезовано 19 комплексів Ln(III) з аліфатичними β -кетоестерами та 3 комплекси з метакрилацетофеноном, 15 з яких одержано вперше.

Методами хімічного та термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії встановлено їх склад, будову, термічні і спектрально-люмінесцентні властивості.

Доведено, що в комплексах β -дикарбонільні ліганди координовані до іонів Ln(III) бідентатно-циклічно, а змішанолігандні комплекси, отримані з нітратів та ацетатів лантанідів, мають олігомерну будову і складаються з катіонних фрагментів, сполучених містковими нітрат- або ацетат-аніонами;

У наблизенні PBE0/ECP46(60)MWB+DZV(d,p) вперше проведено нормально-координатний аналіз моно-комплексів La(III) і Lu(III) з метил-, етил- і алілацетоацетатом, на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у експериментальних ІЧ-спектрах β -кетоестератів Ln(III). Показано, що величина спряження в хелатних циклах комплексів Ln(III) з β -кетоестерами менша, ніж в аналогічних β -дикетонатах. Встановлено, що в β -кетоестератах Ln(III) при збільшенні порядкового номера металу спостерігається зростання величини π -електронної делокалізації внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона.

Методом термогравіметричного аналізу з мас-детектуванням досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з аліфатичними β -кетоестерами в інтервалі температур 25–900 °С в атмосфері гелію. Встановлено основні газоподібні (низькомолекулярні альдегіди, кетони, спирти, вуглекислий газ, вода) та тверді (оксокарбонат або оксид лантану) продукти піролізу.

Виявлено 4f-люмінесценцію металокомплексів Pr(III) та Nd(III), Yb(III) у видимій та ІЧ-області спектру, відповідно

У додатках наведено дані термогравіметричного, EDX-аналізу, криві утворення комплексів метилацетоацетату, логарифми концентраційних та термодинамічних констант стійкості комплексів, енергії переходів в спектрах поглинання комплексів у розчинах. Також в додатках міститься список публікацій здобувача за темою дисертації.

По роботі можна зробити наступні **зауваження**:

1. Незрозуміло, в чому була необхідність проводити напівкількісний елементний аналіз методом EDX-спектроскопії в комплексах, елементний склад яких встановлено більш точним класичним мікроаналізом. Чим можна пояснити велику різницю між значеннями вмісту La, C та N в різнолігандному комплексі з метилацетоацетатом та нітрат-аніоном, отриманих двома методами (с. 52 та 155)?

2. На основі значень нефелоксетичного зсуву та параметру ковалентності (с. 85, 86) встановлено, що метил- та етилацетоацетати характеризуються підвищеною поляризовністю у порівнянні з ацетилацетонатами. Проте, інтенсивність смуг надчутливих переходів (НЧП) ацетилацетонатних комплексів в усіх випадках є вищою. Чим можна пояснити це протиріччя, враховуючи, що зростання поляризованості лігандів зазвичай призводить до росту інтенсивності НЧП?
3. В розділі 2.5. (експериментальні методи дослідження комплексів Ln(III)) слід було вказати, яким чином встановлювали відносні квантові виходи люмінесценції комплексів Yb(III), які наведено на с. 128.
4. На с. 116 автор робить висновок про димерну будову різнолігандних комплексів La(III) на підставі ІЧ-спектроскопії, а на с. 125 – про димерну будову гідроксо-комплексу Nd(III) з етилацетоацетатом на підставі положення смуги поглинання переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. В даних випадках автору слід було б застосувати більш широке коло відповідних методів аналізу, що підтвердять висунуте припущення, щодо будови цих сполук.
5. У роботі нічого не сказано про можливість існування кристалічних гідроксо-комплексів інших лантанідів (La, Pr, Ho, Gd, Tm, Lu) у димерній формі, хоча вони, ймовірно, є ізоструктурними з вищевказаними сполуками Nd.
6. Нажаль, в тексті дисертації не наведено даних щодо інтенсивності 4f-люмінесценції у комплексах з усім рядом лігандів, що представлені в роботі. Це дало б змогу встановити вплив будови органічних сполук на люмінесцентні властивості комплексів та визначити найефективніші люмінофори.

Вказані зауваження та побажання не можуть заперечити основної суті та основних положень дисертації, вони не зменшують наукової значимості роботи Міщенко А.М.. Достовірність експериментальних даних, обґрунтованість висновків і практична цінність роботи не викликають сумнівів. Все це свідчить про високу професійну кваліфікацію дисертанта. Результати роботи Міщенко А.М. опубліковано у вигляді статей у наукових журналах, які індексуються та реферуються міжнародними наукометричними базами Scopus та Chemical Abstracts Service; а також представлено на багатьох вітчизняних всеукраїнських та міжнародних конференціях. Зміст основних положень дисертації і автореферату по суті ідентичні.

За актуальністю, рівнем наукової новизни, достовірністю отриманих результатів, обґрунтованістю висновків та наукових положень, практичною цінністю

дисертаційна робота відповідає вимогам п.10 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013, №567, а її автор, Міщенко Артем Максимович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01-неорганічна хімія.

Провідний науковий співробітник
відділу хімії лантанідів
Фізико-хімічного інституту
ім. О.В. Богатського НАН України,
доктор хімічних наук



Н.В. Русакова

Підпис Н.В. Русакової засвідчую
Вчений секретар
Фізико-хімічного інституту
ім. О.В. Богатського НАН України,
кандидат хімічних наук

Є.В. Шабанов

*Відгук надійшов до спеціалізованої вченої
ради Д 26.218.01 05.10.18р.*

Вчений секретар:

(Г. Дремлюк)