

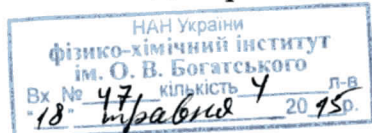
## ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертационной работе Е.Н. Фадеева «Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с кремнийсодержащими лигандами, гибридные системы на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Интерес исследователей в научных центрах Украины и за рубежом к комплексам лантанидов – 4f-элементов, обладающих специфическими спектрально-люминесцентными свойствами, обусловлен в первую очередь широкими возможностями прикладного использования материалов на их основе в различных областях современной техники. К перспективным и интенсивно развиваемым в настоящее время областям приложения таких соединений относятся, в частности, медицина и медико-биологические исследования, технологии получения светотрансформирующих покрытий, светодиодов, различных сенсорных устройств. В качестве носителей в составе гибридных органо-неорганических материалов обычно используются органические или неорганические полимеры, например диоксид кремния, отличающийся высокой термической и химической стабильностью, ковалентной природой закрепления комплекса на матрице и возможностью получения материалов с различными физико-химическими характеристиками. В этой связи тематика работы Е.Н. Фадеева, направленная на разработку методов синтеза комплексов лантанидов с аминокислотами и  $\beta$ -дикетонами, модифицированными кремнийсодержащими фрагментами, исследование их строения, спектрально-люминесцентных свойств и возможностей использования в качестве компонентов гибридных материалов на основе диоксида кремния, представляется, несомненно, актуальной.

Диссертационная работа Е.Н. Фадеева выполнена в отделе химии лантанидов Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины в рамках госбюджетных НИР: «Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих инфракрасных излучателей» (№ ГР 0107U001300, 2010 – 2014 рр.), «Люминесцентные наночастицы на основе гетероядерных соединений лантанидов и р-металлов с комплексонами и функционализированными каликс[4]аренами» (№ ГР 0107U001300, 2011 – 2012 рр.), «Зависимость люминесцентных свойств систем на основе соединений лантанидов от природы анионов и органических лигандов и характера их координации» (№ ГР 0113U001341, 2012 – 2015 рр.), соисполнителем которых являлся диссертант.

Материалы диссертации представлены в пяти разделах. Первый раздел – обзор литературы (77 ссылок), относящейся к методам функционализации комплексов лантанидов с аминокислотами и  $\beta$ -дикетонами триалкоксисилильными фрагментами, методам синтеза, классификации и областям применения лантанидсодержащих гибридных материалов на основе диоксида кремния. Отмечено, что наиболее рациональный путь синтеза таких





гибридных материалов – «золь-гель» метод, включающий процессы гидролиза и поликонденсации кремнийсодержащих прекурсоров, например тетраэтоксисилана (ТЭОС). Автор констатирует, что, несмотря на наличие значительного числа публикаций, посвященных изучению комплексов лантанидов в качестве активных компонентов функциональных материалов, до настоящего времени отсутствовали систематические исследования влияния условий синтеза на спектрально-люминесцентные свойства таких материалов.

Раздел 2 является экспериментальной частью работы и содержит сведения об исходных реагентах, методах исследования (элементный и рентгенофазовый анализ, ЯМР  $^1\text{H}$ -, УФ-, ИК-спектроскопия, ТСХ, масс-спектрометрия, кондуктометрия, термогравиметрия, сканирующая электронная спектроскопия, энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), люминесцентная спектроскопия), методиках синтеза комплексов лантанидов с триалкоксисилилпроизводными аминополикарбоновых кислот и  $\beta$ -дикетонатов, способах их трансформации в гибридные материалы с  $\text{SiO}_2$ -матрицей с помощью «золь-гель» метода.

В разделах 3 – 5 представлены результаты собственных исследований автора триалкоксисилилсодержащих производных аминополикарбоновых кислот, соответствующих комплексов лантанидов и содержащих их гибридных материалов; разнолигандных комплексов лантанидов с  $\beta$ -дикетонами и 1,10-фенантролином, модифицированных триалкоксисилилсодержащими фрагментами, и гибридных материалов на их основе; образцов светопреобразующих полимерных пленок, содержащих присадки гибридных материалов на основе диоксида кремния и комплексов  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Yb(III)}$  с Si-модифицированным бензоилацетоном.

В числе оригинальных и интересных результатов работы Е.Н. Фадеева следует отметить разработанные автором методики синтеза производных этилендиамин- $\text{N,N,N',N'}$ -тетрауксусной и диэтилентриамин- $\text{N,N,N',N',N'}$ -пентауксусной кислот, содержащие один или два триметоксисилилпропильных фрагмента, а также методику направленного синтеза гибридных материалов, включающую промежуточную стадию модификации  $\beta$ -дикетонатов лантанидов триэтоксисилилпропильным фрагментом. Важно отметить, что полученные гибридные материалы, благодаря очевидным аналогиям в реакционной способности участвующих в процессах гидролиза и поликонденсации ТЭОС и алкилтриалкоксисилановых фрагментов комплексов, характеризуются, согласно данным РСМА, равномерным распределением излучающих центров. Причем, судя по результатам ИК-спектральных исследований, наблюдается сохранение координационного окружения лантанидов в составе гибридных материалов. Установлено, что гибридные материалы на основе ковалентно закрепленных аминополикарбоксилатов и  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Eu(III)}$  характеризуются интенсивным излучением в видимой области с квантовой эффективностью 29–33 % и 24–58 % – одним из лучших показателей для подобных систем. Практически важный результат работы – получение образцов люминесцентных светопреобразующих пленок из полиэтилена низкой плотности с присадками гибридных материалов на основе бензоилацетонатных комплексов  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Yb(III)}$ , которые отличаются



большой фотостабильностью и меньшим расходом люминесцентного комплекса по сравнению с присадками чистых комплексов.

По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. Для квалификационной кандидатской работы объем текста диссертации (172 стр.) определенно завышен.
2. Фраза «...нековалентная иммобилизация (за счет ковалентных связей или слабых взаимодействий)...» (стр. 50) лишена смысла: очевидно, что автор имел в виду все-таки иммобилизацию за счет только слабых (а не ковалентных) взаимодействий.
3. Непонятно, почему в названии табл. 3.1 (стр. 64) фигурируют «...комплексы с лантанидами», если в таблице представлены данные только для соединений европия (Eu).
4. В табл. 3.1 для каждой из функциональных групп (фрагментов) целесообразно приведение типа соответствующего колебания (валентное, деформационное), как это сделано для групп  $\text{COO}^-$ ,  $\text{Si-O-C}$  и  $\text{Si-O-H}$ .
5. Колебания  $\nu(\text{Si-O-C})$  в спектрах модифицированных лигандов при  $1051-1144 \text{ см}^{-1}$ , о которых упоминает автор на стр. 61 текста диссертации, в табл. 3.1 почему-то отсутствуют.
6. Не ясно, на основании каких критериев производилось отнесение полос колебаний  $\nu(\text{Eu-O})$  (область  $445 - 453 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов лантанидов с аминокислотами (табл. 3.1, стр. 64): в этой области спектра проявляется и ряд деформационных колебаний лигандов.
7. Автор связывает низкую интенсивность полос колебаний комплексов в ИК-спектрах гибридных материалов с ограничением колебаний различных связей и групп атомов под влиянием «жесткой» неорганической матрицы (стр. 75). Такая связь не очевидна, ее следовало бы подкрепить ссылками на соответствующие литературные источники.
8. Интерпретация приведенных на рис. 3.10 (стр. 78) и в табл. 3.4 (стр. 79) данных термогравиметрического анализа тербийсодержащих гибридных материалов неоднозначна: с одной стороны, автор относит эндоэффекты при  $50 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $170 - 310 \text{ }^\circ\text{C}$  к элиминированию внешнесферных и внутрисферных молекул воды в комплексах соответственно. При этом процессы термоллиза  $\text{SiO}_2$ -матрицы, сопровождаемые удалением молекул воды, адсорбированных на поверхности  $\text{SiO}_2$  и образующихся за счет конденсации силанольных групп, реализуются практически в тех же температурных интервалах.
9. Утверждение автора о близости значений длин связей  $\text{Eu-O}$  и валентных углов  $\text{O-Eu-O}$  в структурах  $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$  (метод PCA) и  $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$  (метод ММ<sup>+</sup>) (стр. 111) следовало бы подкрепить приведением в тексте соответствующих величин.

Следует, однако, иметь в виду, что перечисленные замечания не являются принципиальными, носят в значительной мере «технический» характер и не влияют на общую, безусловно, положительную оценку работы Е.Н. Фадеева. В целом представленная диссертация является законченным экспериментальным исследованием, результаты которого отличаются научной новизной и могут найти



применение в практике создания материалов с заданными оптическими свойствами. Автор продемонстрировал профессиональное владение навыками синтетической неорганической химии и современными физико-химическими методами исследований. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов диссертации обеспечены: возможностью проведения сравнительного анализа результатов независимых физико-химических методов исследования (состав комплексов – данные элементного анализа, масс-спектрометрии; строение – данные ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$ , спектров поглощения и люминесценции, измерений электропроводности, расчетов по методу ММ $^+$ ), а также обсуждением основных результатов работы на ряде конференций. Так, материалы диссертации Е.Н. Фадеева были представлены и докладывались на 11 конференциях национального и международного уровня.

Текст диссертации хорошо отредактирован, каких-либо претензий к стилистике изложения нет, замеченные опечатки немногочисленны.

Результаты исследований Е.Н. Фадеева опубликованы в виде 3 статей в профильных национальных периодических изданиях, 1 статьи в научном сборнике «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине», 1 статьи в международном журнале «Journal of Sol-Gel Science and Technology» и главы в сборнике материалов Международной летней школы «Nanomaterials Imaging techniques, Surface Studies and Applications» («Springer», 2013). Оригинальность предложенных автором решений, относящихся к синтезу триметоксисилизамещенных производных аминополикарбоновых кислот, защищена патентом Украины на полезную модель.

Автореферат диссертации и публикации автора с достаточной полнотой отражают содержание работы, содержание диссертации и автореферата адекватны.

С учетом вышеизложенного считаю, что работа Е.Н. Фадеева соответствует требованиям пунктов 9, 11 постановления Кабинета министров Украины № 567 от 24 июля 2013 г. о «Порядке присуждения научных степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д.х.н., профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии  
и технологии лекарственных средств Одесского  
национального медицинского университета



Гельмбольдт В.О.

ЗАСВІДЧУ

Вчений секретар

*(Signature)*