

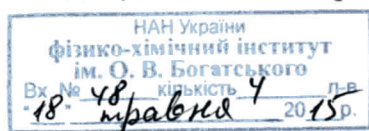
## Отзыв

официального оппонента по диссертационной работе Евгения Николаевича 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

Одним из важнейших направлений современной координационной химии является материаловедение. В первую очередь это можно отнести к получению материалов современной техники, в том числе функциональных компонентов материалов, применяемых для изготовления сенсоров, светотрансформирующих покрытий, оптических усилителей, волноводов, светодиодов. Главной целью таких исследований является получение комплексов, проявляющих полезные свойства, причем большое значение имеют и достижение требуемых для выполнения определенных задач характеристик, и определение оптимальных условий получения подобных объектов. Важную роль в решении подобных задач играют ионы f-элементов благодаря их способности к люминесценции в широком спектральном диапазоне, обусловленной переходами между 4f-подуровнями, и большими значениями времен жизни возбужденных состояний. В свою очередь люминесцентные свойства комплексов лантанидов определяются не только ближайшим координационным окружением комплексообразователя, но и строением более удаленных сфер, в частности, носителей. Создание и исследование лантанидсодержащих гибридных материалов позволяет достичь улучшения 4f-люминесцентных характеристик. Поэтому тема диссертационного исследования Фадеева Е.Н. «Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с кремнийсодержащими лигандами, гибридные системы на их основе» представляет как теоретический, так и практический интерес. Особый интерес представляет разработка подходов к получению координационных соединений лантанидов, модифицированных кремнийсодержащими фрагментами как компонентов для создания материалов с ковалентным закреплением.

Об актуальности темы диссертации свидетельствует и ее связь с престижными научными программами, планами и темами отдела химии лантанидов Физико-химическом институте им. А.В. Богатского НАН Украины, а именно: «Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих инфракрасных излучателей» (2010 - 2014 гг, № госрегистрации 0107U001300), «Люминесцентные наночастицы на основе гетероядерных соединений лантанидов и р-металлов с комплексонами и функционализированными каликс[4]аренами» (2011 - 2012 гг, № госрегистрации 0107U001300), «Зависимость люминесцентных свойств систем на основе соединений лантанидов от природы анионов и органических лигандов и характера их координации» 2012 - 2015 гг, № госрегистрации 0113U001341).

Диссертационная работа представляет собой обоснованное, логично построенное, завершённое научное исследование. Она состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка литературы (170 источников). Общий объем работы 171 страница,





включая 59 рисунков и 22 таблицы. Претензий к оформлению текста диссертации и автореферата нет.

Во **вступлении** обоснована актуальность исследования, сформулированы его цель и задачи, научная новизна и практическое значение результатов, которые выносятся на защиту.

В **первом разделе** проанализированы литературные данные об известных методах функционализации  $\beta$ -дикетонатов и аминополикарбоксилатов лантанидов триалкокси-силильными фрагментами; описаны основные способы получения, классификация и области применения лантанидсодержащих гибридных неорганических материалов на основе диоксида кремния. Обзор литературы производит очень хорошее впечатление. Используются новые и новейшие источники, в случае необходимости с привлечением и источников более отдаленных лет. Обзор очень логично построен, является не простым перечислением известных данных, а обязательно сопровождается их критическим анализом.

Остальные разделы посвящены обсуждению результатов собственных исследований автора.

Диссертантом выполнен большой объем работы и получены результаты и выводы, **новизна и научная ценность** которых состоит в следующем:

Разработаны методики синтеза производных этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот, содержащие один или два триметоксисилилпропильных фрагмента.

Впервые осуществлен направленный синтез гибридных материалов, включающий стадию модификации  $\beta$ -дикетонатов лантанидов триэтоксисилилпропильным фрагментом. Следует отметить, что синтез был именно направленным. Об этом свидетельствует то, что в работе проанализированы те цели, которых нужно достичь на каждой стадии, указаны возможные трудности и препятствия в их достижении и логично избраны наиболее приемлемые способы получения необходимого результата и минимизации отрицательных факторов. Особенно оригинальным представляется применение комплексов с 1,10-фенантролином, чтобы избежать присутствия воды.

Получены европийсодержащие гибридные материалы с квантовой эффективностью люминесценции 24-58%, что является одним из наиболее высоких показателей для подобных систем.

**Практическая значимость результатов работы.** Предложенные в работе методики синтеза функционализированных триалкокси-силильными группами аминополикарбоксилатов и  $\beta$ -дикетонатов могут быть использованы в качестве активных компонентов для получения новых люминесцентных органо-неорганических материалов с заданными свойствами.

Разработан временный технологический регламент на производство светопреобразующих пленок из полиэтилена низкой плотности с присадками гибридных материалов на основе диоксида кремния и комплексов лантанидов.

Достаточно большой набор синтезированных объектов и разработанные методики их получения могут представлять интерес для специалистов в различных областях химии и использоваться в общих и специальных курсах лекций в области координационной химии лантанидов и гибридных люминесцентных материалов.



Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в изданиях высокого уровня и тезисах 11 докладов, которые полностью отражают основное содержание диссертации. Новые идеи и разработки защищены патентом Украины на полезную модель. Работа апробирована на научных форумах достаточно высокого уровня.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертации.

По работе имеются следующие замечания:

1. Нельзя согласиться с выражением «Под темплатным или матричным синтезом понимают процессы полимеризации или поликонденсации, при которых строение образующегося полимера и (или) кинетика полимеризации определяются макромолекулами, находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями» (стр.14). В координационной химии под темплатным синтезом обычно понимают реакции образования координационных соединений с одновременным синтезом самих лигандов. Если речь идет о темплатном синтезе каких-либо определенных объектов, то следовало бы указать, каких именно.
2. Также вызывает сомнение утверждение «Скорость гидролиза при нейтральном значении рН минимальна» (стр. 19). Данное утверждение некорректно, поскольку именно подкисление или подщелачивание используют, в частности, для подавления гидролиза солей, т.е. уменьшения его скорости. Очевидно, в данном случае также следовало указать, для каких именно объектов применимо это утверждение.
3. Нет количественных данных по навескам исходных веществ в общем описании методики синтеза кремнийсодержащих производных аминополикарбоновых кислот (стр. 40), они есть только в конкретных примерах.
4. Некорректно утверждение «соответствующие асимметричным колебаниям не только групп  $-\text{COOH}$  при  $1726-1733 \text{ см}^{-1}$ , но и ионизированных карбоксигрупп при  $1632-1647 \text{ см}^{-1}$ » (стр. 62). У групп  $\text{COOH}$  не различают асимметричных колебаний, это просто валентные колебания карбонильной группы. Асимметричные и симметричные колебания появляются только после ионизации и образования карбоксилатов.
5. В табл. 3.1 по данным ИКС (стр. 63) необходимо обязательно указывать не просто группировку, а характер колебаний: валентные или деформационные.

Перечисленные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую позитивную оценку диссертационной работы Е.Н. Фадеева.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается совокупностью данных исследований с применением ряда современных физико-химических методов исследования (рентгенофазового анализа, ИК-, УФ-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии, кондуктометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа, стационарной и кинетической люминесцентной спектроскопии).

Диссертационная работа Евгения Николаевича Фадеева «Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с кремнийсодержащими лигандами, гибридные системы на их основе» по актуальности избранной темы, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости ре-

зультатов, обоснованности выводов и рекомендаций отвечает п. 9 и 10 «Порядка присуждения научных степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника» (постановление Кабинета Министров Украины от 24 июля 2013 г., № 567), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель достоин присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д.х.н., доцент, профессор кафедры  
неорганической химии и химической  
экологии Одесского национального  
университета имени И.И. Мечникова

Кокшарова Т.В.

