

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Магомадовой Марет Аслудиновны на тему: «Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами и формирование пленок на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Координационная химия лантанидов является одной из наиболее бурно развивающихся областей и привлекает внимание исследователей, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Благодаря уникальным спектральным свойствам комплексов лантанидов с ароматическими карбоновыми кислотами они находят широкое практическое применение в качестве защитных покрытий, люминесцентных зондов, эмиттеров в хемосенсорах, OLED-устройствах. Фундаментальные особенности люминесценции ионов лантанидов, такие как большие времена жизни возбужденного состояния, узкие полосы люминесценции и способность ряда из них излучать в ИК-диапазоне, делают координационные соединения лантанидов чрезвычайно интересными для исследования и возможного практического применения.

В этой связи, диссертационная работа Магомадовой М.А., посвященная синтезу комплексов Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с алкоксибензойными кислотами, у которых алкильный радикал присоединен к ароматическому кольцу через простую эфирную связь C-O-C, получению тонких пленок методом центрифужного полива (Spin Coating) и технологий струйной печати, формированию многослоев Ленгмюра на границе раздела вода/воздух и переноса мономолекулярных пленок на твердые подложки, является, безусловно, важной и актуальной.

Структура диссертационной работы является общепринятой, включает 109 страниц, содержит 49 рисунков, 7 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка из 128 используемых литературных источников.

Во введении в соответствие с требованием, предъявляемым к диссертациям, автор описывает актуальность, цели и задачи исследования, кратко излагает основные полученные результаты, их научную новизну и практическую значимость.

Первая глава представляет собой аналитический обзор научной литературы об особенностях строения, химических свойствах ароматических карбоновых кислот и комплексных соединений с ионами лантаноидов.

Рассмотрены особенности люминесценции комплексов и их практического использования в качестве эмиттеров в OLED устройствах.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методик синтеза комплексных соединений лантаноидов с алкоксибензойными кислотами, их идентификации.

Третья глава посвящена обсуждению полученных в диссертации результатов.

В качестве основных **результатов работы** можно считать следующее:

1. Синтезированы комплексные соединения состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{L})_3\text{Phen}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} и Gd^{3+} ; L = пара-октаоксибензойная (HL^8), пара-додeciлоксибензойная (HL^{12}), пара-октадeciлоксибензойная (HL^{18}) кислоты, Phen – 1,10-фенантролин, $n = 1-2$. Полученные комплексы охарактеризованы методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

2. По спектрам люминесценции оценена разница между значениями энергий T_1 лиганда и $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} с пара-додeciлоксибензойной (3040 см^{-1}) и пара-октадeciлоксибензойной (2950 см^{-1}) кислотами, что согласуется с экспериментальными данными.

3. Установлено, что для увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия(III) необходимо использовать смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином: интегральная интенсивность люминесценции пара-додeciлоксибензоата тербия(III) при введении фенантролина увеличилось в 26,8 раза, а пара-октадeciлоксибензоата тербия(III) – в 5,0 раз.

4. На основе синтезированных комплексных соединений доказана возможность получения тонкопленочных материалов методом центрифужного полива (SpinCoating). Установлено, что комплексы способны образовывать аморфные тонкие пленки, пригодные для дальнейшего практического использования.

5. По технологии Ленгмюра-Блоджетт установлено образование истинного монослоя комплекса аниона пара-октилоксибензойной кислоты с Tb^{3+} на поверхности водной субфазы и осуществлен его перенос на кварцевую подложку. Безусловным научным прорывом является показанная в работе Магомадовой М.А. вероятность образования пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе комплексных соединений лантаноидов, что открывает перспективу получения новых материалов.

6. Изучены изотермы сжатия пара-додeciлоксибензойной кислоты и установлено наличие трех фазовых переходов в псевдотвердом состоянии, что подтверждено квантовохимическими расчетами.

Вместе с тем по рецензируемой работе можно сделать следующие замечания:

1. На наш взгляд в литературном обзоре следовало бы привести данные о комплексах лантаноидов с другими лигандами, например, азометиновыми соединениями, β -дикетонами и др. в сравнении их с карбоновыми кислотами, используемых в качестве лигандов.

2. В списке литературы отсутствуют работы по комплексам лантаноидов за последние 10 лет. Список оформлен небрежно. Нет единообразия в написании ссылок. Не указаны конечные страницы работ [8, 10, 13, 15, 16 и др.]. В ряде статей приведены не все авторы [18, 47, 48, 54-58, 65-68 и др.].

3. На стр. 83 приводится подробная общеизвестная методика очистки и абсолютирования хлороформа. Достаточно было бы сослаться на соответствующий литературный источник.

4. К сожалению, в работе отсутствуют структуры хотя бы для некоторых комплексов, подтвержденные методом рентгеноструктурного анализа.

5. На странице 57 приведены ^1H ЯМР спектры неочищенных алкоксибензойных кислот, в которых сложно разобраться. Хотя в опубликованной в журнале «Общая химия» (2016. Т 86. №5. С. 873-875) статье автора приведено вполне корректное отнесение сигналов ^1H .

6. В диссертации, к сожалению, имеются опечатки и стилистические ошибки (например, стр. 56 – пропущен символ ^1H ЯМР спектр; на стр. 57 рисунок 19 обозначен как рисунок 20).

7. К сожалению, в работе отсутствуют комментарии по получению значений квантовых выходов для комплексов европия(III) и тербия(III).

8. В работе не указаны технологические трудности, которые не позволили автору получить пленки Ленгмюра-Блоджетт нужной толщины для изучения люминесценции.

Однако указанные замечания носят частный характер и не влияют на общее весьма благоприятное впечатление от проведенной автором работы.

Оценивая диссертационную работу Магомадовой М.А. по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена по актуальной тематике на современном экспериментальном уровне и вносит существенный вклад в область химии координационных соединений лантаноидов.

Полученные автором результаты достоверны, что подтверждается согласованностью полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств измерений и стандартных методик проведения исследований. Выводы и заключения обоснованы.

Автореферат полностью соответствует содержанию работы, результаты которой представлены в трех статьях, включенных в перечень ВАК и 7 тезисах докладов на различных конференциях.

Результаты работы Магомадовой М.А. могут быть использованы при проведении научных исследований, учебной работе при проведении лекционных и семинарских занятиях по координационной химии в Кубанском государственном университете, Южном федеральном университете, НИИ физической и органической химии ЮФУ, Дальневосточном госуниверситете, ФГБУН Институте химии ДВО РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Крымском федеральном университете, МГУ и других научных учреждениях.

Рецензируемая работа «Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами и формирование пленок на их основе» соответствует всем требованиям п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор **Магомадова Марет Аслудиновна** несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 –неорганическая химия.

Официальный оппонент Бурлов Анатолий Сергеевич
кандидат химических наук (02.00.04-физическая химия), доцент, зав. отделом химии координационных соединений, главный научный сотрудник Научно-исследовательского института физической и органической химии Южного федерального университета

«19» ноября 2018 г.

Бурлов А.С.

Адрес: 344090, Ростов-на-Дону,
пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ
E-mail: asburlov@ipoc.sfedu.ru
Тел. +7(863) 2975189

Подпись официального оппонента главного научного сотрудника А.С. Бурлова заверяю:

Главный ученый секретарь Южного федерального университета

О.С. Мирошниченко

