

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Магомадовой Марет Аслудиновны «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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Новым перспективным направлением современной координационной химии является синтез и изучение координационных соединений с люминесцентными свойствами. Интерес к подобным соединениям имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый связан с установлением взаимосвязи между составом и строением комплексов и их фотофизическими характеристиками, второй – с их использованием как прекурсоров электролюминесцентных материалов и биологических меток. Удобным объектом для поиска новых материалов, обладающих высокой люминесцентной активностью, являются координационные соединения лантанидов. В литературе есть данные об интенсивной люминесценции комплексов тербия и европия, соответственно в зеленой и красной областях спектра, что делает такие соединения перспективными с точки зрения создания полноцветных гибких дисплеев. Однако внедрение в практику таких соединений до сих пор сдерживается недостаточно изученным вопросом о создании качественных тонких пленок на их основе, что является обязательным условием при создании эффективных электролюминесцирующих устройств. Очевидно, что пути решения такой проблемы лежат в подходящем молекулярном дизайне структуры координационных соединений. Одним из перспективных направлений химической модификации комплексных люминофоров является введение липофильных заместителей, которые, с одной стороны способствуют улучшению качества тонких пленок, полученных Spin-coating методом, а с другой позволяют использовать технологии получения нанопленок методом Ленгмюра-Блоджет. Несмотря на очевидную перспективность данного направления, использова-

ние липофильных лигандов для сенсibilизации ионной люминесценции лантанидов носит фрагментарный характер и требует поиска и исследования новых систем подобного типа.

С учётом всего вышеуказанного тему диссертации Магомадовой М.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Магомадовой М.А. написана в традиционном стиле, изложена на 109 страницах и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (128 наименований).

Во *введении* кратко, но точно, сформулирована актуальность и степень разработанности темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *литературном обзоре* проанализировано современное состояние исследований особенностей фотолюминесценции координационных соединений лантанидов с карбоксилат-анионами, динамично и интересно изложены литературные данные о факторах, способствующих реализации эффективной люминесценции карбокислотных комплексов лантанидов. Проанализированы методы получения тонких пленок на основе липофильных соединений. Приведённые в обзоре данные четко обосновывают актуальность исследования и определяют выбор объектов для изучения.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза органических лигандов и координационных соединений на их основе. Описаны использованные физико-химические методы, которые позволили идентифицировать новые соединения и исследовать их свойства.

В *Главе 3* автор анализирует полученные результаты, приводит описание термических и спектральных характеристик соединений, их оптических свойств и направлений их практического применения. Основной акцент в молекулярном дизайне органических лигандов и координационных соединений направлен на возможность получения на их основе амфифильных соединений, способных к пленкообразованию по методу Ленгмюра-Блоджетт.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие хорошо систематизированных данных о влиянии природы заместителей в карбоксильных лигандах на пленкообразующие и люминесцентные свойства комплексов на их основе. Необходимо отметить также экспериментальное подтверждение полученных результатов. Обращает на себя внимание тот факт, что автором диссертации самостоятельно проведен полный цикл синтеза: от получения органических лигандов до комплексов на их основе с последующей их полной характеристикой.

Основные итоги тщательно проведенной диссертационной работы сводятся к следующему:

Осуществлено систематическое исследование фотофизических и пленкообразующих свойств гомо и гетеролигандных координационных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с *пара*- и *орто*-изомерами додецилоксибензойной кислоты, *пара*-октадецилоксибензойной кислотой. Установлены факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции синтезированных комплексов. На основе синтезированных комплексных соединений получены молекулярные пленки, имеющие упорядоченную структуру, охарактеризованные методами электронной растровой, зондовой и интерференционной микроскопии.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

Полученные результаты представляют интерес для целенаправленного получения высокоэффективных фото- и электролюминесцентных координационных соединений, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических материалов.

Диссертационная работа характеризуется логическим изложением материала, хорошо читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Не совсем корректно, на мой взгляд, сформулирована цель работы. Из нее следует, что в ходе исследования рассматривалось влияние алкилосибензойных кислот, на спектрально-люминесцентные свойства синтезированных комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с этими же лигандами.
2. Поскольку одной из сильных сторон диссертации является большой объемом синтетических работ, хотелось бы во второй главе увидеть характеристики (чистота, производитель) исходных реагентов и растворителей. Кроме этого, при описании методик синтеза, следовало бы указать выход целевых продуктов и температуру плавления органических лигандов.
3. Есть определенные сомнения о роли молекул воды в координационных соединениях, которую автор определил как координированную на основании данных ТГ. Температура десольватации 90-100 С° больше соответствует внешнесферным молекулам воды. Кроме этого, без сомнения, для однозначного установления строения комплексов необходимо было бы сделать структурные исследования методом РСА. Учитывая хорошую растворимость комплексов, монокристаллы можно было вырастить путем перекристаллизации.
4. Во второй главе автором указывается, что при спектральных исследованиях использовался метод ЯМР на ядрах ^{13}C . При этом в обсуждении результатов приводятся только данные ЯМР на ядрах ^1H .
5. На стр. 68 автор использует значения энергии триплетного уровня лигандов для объяснения неэффективной люминесценции комплексов тербия. Вместе с тем, при указанных значениях (20290 см^{-1} и 20200 см^{-1}) ионная люминесценция иона тербия вообще не должна наблюдаться из-за переноса энергии с металла на лиганд. Желательно было бы дать более по-

дробное объяснение наблюдаемому эффекту.

6. Поскольку исследуемые комплексы рассматривались как кандидаты для создания тонкопленочных устройств, более корректно было бы определять квантовый выход для твердых образцов. Кроме этого желательно бы указать ошибку определения квантового выхода.
7. Не совсем понятен вывод 2. Какие экспериментальные данные согласуются с разницей между значениями энергии триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона европия.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в отечественных изданиях из перечня ВАК РФ и апробированы на семи всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Магомадовой Марет Аслудиновны соответствует паспорту специальности 02.00.01 – *неорганическая химия* (области исследования 1–7). Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Магомадова Марет Аслудиновна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – *неорганическая химия*.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры общей и физической химии

Таврической академии (структурное подразделение)

Федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского», д.х.н., доцент

Гусев Алексей Николаевич

Таврическая академия ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»

Республика Крым, г. Симферополь, пр. академика Вернадского, 4

т. +7 978 723 48 13, e-mail: galex0330@gmail.com

23 ноября 2018 г., г. Симферополь

Подпись А.Н. Гусева заверяю

Директор  В.О. Курьянов