

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Мутузовой Малики Хабибулаевны на тему: «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с этилоксибензойными кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Мутузовой М.Х. посвящена синтезу комплексных соединений некоторых ионов лантанидов (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+}) с этилоксибензойными кислотами, а также исследованию состава, строения, термической стабильности и люминесценции полученных соединений. В зависимости от иона лантанида, люминесценция координационных соединений лежит в различных областях спектра. Тема данной диссертационной работы безусловно **актуальна**, так как в настоящее время наблюдается повышенный интерес к поиску новых люминесцирующих материалов на основе комплексных соединений лантанидов. 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 применения. В данной работе объектами исследования являются карбокислаты лантанидов, которые имеют ряд преимуществ перед комплексами с другими лигандами – высокая интенсивность люминесценции при высокой фото- и термостабильности. Актуальность исследования также определяется возможностью практического использования данных соединений в качестве светотрансформирующих покрытий, люминесцентных зондов, эмиттеров в хемосенсорах и электролюминесцентных устройствах.

Научная новизна исследования обусловлена тем, что автор работы, Мутузова М.Х., впервые получены комплексные соединения орто-, пара-, мета- и 2,4,6-этоксibenзойных кислот с ионами самария(III), диспрозия(III), европия(III), тербия(III) и гадолиния(III). Для полученных соединений установлен состав, определены интервалы термостабильности и по данным ИК-спектров - способ координации лигандов с ионами металлов. Определены люминесцентные характеристики полученных соединений: параметры полос возбуждения и испускания, квантовые выходы, времена люминесценции. На основании расщепления и интенсивности сигналов в спектрах люминесценции комплексных соединений европия(III) предложены структуры координационных полиэдров.

Таким образом, автор защищает положения, входящие в перспективное научное направление – получение новых люминесцирующих материалов. Результаты диссертационной работы апробированы на различных международных и российских научных конференциях; по теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

Практическая значимость работы обусловлена перспективой использования полученных комплексных соединений в качестве устойчивых высокоэффективных люминесцирующих меток, зондов, защитных и просветляющих покрытий, эмиттеров при изготовлении электролюминесцентных устройств.

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

1. Впервые получены 20 новых комплексных соединений Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} с орто-, пара-, мета- и 2,4,6-этоксibenзойными кислотами состава $[\text{Ln}(\text{2-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]3\text{H}_2\text{O}$.
2. Методом термогравиметрии установлено, что комплексные соединения орто-, пара-, мета- и 2,4,6-этоксibenзойных кислот могут быть обезвожены

вакуумной сушкой. Комплексные соединения 2-этоксibenзойной кислоты термостабильны в интервале 110-210°C, а 2,4,6-этоксibenзойной кислоты в интервале 110-300°C.

3. По данным ИК спектров установлено, что во всех комплексах карбоксильная группа координируется бидентантно и этокси группы участие в координации не принимают.
4. По спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния(III) определены триплетные уровни лигандов и установлено, что комплексы самария(III) люминесцируют очень слабо. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы Tb(3+), определены квантовый выход и эффективность люминесценции этих комплексов. Оценка интенсивности люминесценции изученных комплексов относительно Tb(Benz)₃4H₂O. Наибольшие значения относительного квантового выхода люминесценции для [Tb(2-EtOBenz)₃(H₂O)₂]6H₂O составил 60%, а для [Tb(2,4,6-EtOBenz)₃(H₂O)₃]3H₂O – 36%. Для аналогичных комплексов европия относительный квантовый выход люминесценции соответственно 5% и 9%.
5. На основании тонкой структуры спектров люминесценции комплексов европия(III) установлено, что комплекс с 2-этоксibenзойной кислотой имеет кубическую симметрию, а с 2,4,6-этоксibenзойной кислотой – ромбическую симметрию.

Достоверность научных результатов работы обусловлена использованием комплекса различных современных физико-химических методов исследования, оттестованных приборов и хорошо апробированных методик, соответствием результатов современным теоретическим положениям.

Обоснованность полученных научных результатов, выводов и рекомендаций обусловлена, прежде всего, детальным литературным обзором. Список использованной литературы содержит 150 наименований. Автором

изучены и проанализированы литературные сведения люминесцирующих ионов лантаноидов, координационных соединений лантаноидов, их синтеза.

Диссертационная работа Мутузовой М.Х. производит весьма благоприятное впечатление хорошим изложением материала, автор работы обладает научной эрудицией, хорошо ориентируется в самых различных методах исследования. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК, проиллюстрированы рисунками, схемами и таблицами, изложенный в них научный материал хорошо аргументирован, а выводы представленной работы не вызывают сомнений. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 2 статьях в рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых отечественных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Результаты диссертационной работы неоднократно обсуждались на международных и всероссийских научных форумах и получили одобрение ведущих специалистов в области химии координационных соединений лантанидов. Автореферат и приведенный в нем список публикаций достаточно полно отражают содержание диссертации.

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 практически отсутствуют работы по комплексам лантаноидов за последние 10 лет.
3. При оформлении списка литературы в источниках 35-40, 42-44, 116-130, 146, 147 отсутствуют названия публикаций. Это касается в основном русскоязычных публикаций. Приведены не все авторы (ссылки 57, 63).

4. В экспериментальной части не стоило приводить подробную методику синтеза бромистого этила (стр. 43), которая общеизвестна, достаточно было сослаться, например, на «Практикум по органической химии» А.М. Симонова, В.Н. Новикова, Б.А. Тертова, Ю.В. Кошкинко, В.В. Кузьменко, Ф.Т. Пожарского. Изд. Ростовского университета. 1983 г., с. 12-22 или на другой практикум по органической химии.
5. К сожалению, в работе отсутствуют структуры, подтвержденные методом рентгеноструктурного анализа, хотя бы для некоторых комплексов.
6. Во введении и литературном обзоре говорится об использовании комплексов лантаноидов в качестве эмиссионного материала в органических светоизлучающих диодах, однако в работе отсутствуют данные об изготовлении прототипа электролюминесцентного устройства.
7. В диссертации, к сожалению, имеются опечатки и стилистические ошибки.

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

Диссертация Мутузовой М.Х. является законченным научным трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, имеющие существенное значение для координационной химии лантаноидов. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена.

Результаты работы Мутузовой М.Х. могут быть использованы при проведении научных исследований, проведении лекционных и семинарских занятий по химии координационных соединений в Кубанском государственном университете, Южном федеральном университете, НИИ ФОХ ЮФУ, Казанском, Иркутском, Дальневосточном университетах, Институте общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, институте химии Дальневосточного научного центра РАН и других научных учреждениях.

Рецензируемая работа «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с этилоксибензойными кислотами» соответствует всем требованиям п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является значимым научным исследованием, а ее автор **Мутузова Малика Хабибулаевна** безусловно заслуживает присуждения искомой 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

Бурлов А.С.

22 августа 2016г.

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 Ученого совета Южного федерального университета



О.С.Мирошниченко