

«Утверждаю»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
химии Дальневосточного
отделения Российской
академии наук
мл.-корп. РАН



С.В. Гнеденков

« 28 »

11

2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Магомадовой Марет Аслудиновны актуальна для современной химии и спектроскопии соединений РЗЭ и посвящена синтезу и детальному исследованию комплексных соединений некоторых лантаноидов (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) с алкилоксибензойными кислотами, определению их состава, строения и физико-химических свойств для оценки возможного применения в качестве эмиттеров в светодиодах. Координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладают не только хорошими поглощающими свойствами, но также фото- и термической стабильностью, превышающие соответствующие показатели известных люминофоров – β -дикетонатов РЗЭ.

Автором работы установлена взаимосвязь между геометрическим и электронным строением комплексных соединений и их практически важными свойствами (термическими и люминесцентными). По данным ИК-спектроскопии и анализа расщепления компонент штарковской структуры в спектрах люминесценции определено строение координационного полиэдра, определены относительные квантовые выходы комплексных соединений лантаноидов. Показано, что введение заместителей (-OH, -NO₂, -NH₂, -OCH₃ и др.) в молекулу бензойной кислоты повышает люминесцентные характеристики комплексных соединений, а также их растворимость в органических растворителях, что позволяет использовать комплексные соединения в электролюминесцентных устройствах. Поэтому **актуальность** проведенного Магомадовой М.А. исследования очевидна.

Диссертационная работа Магомадовой М.А. изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 7 таблиц, состоит

из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Список литературы содержит 128 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** Магомадова М.А. обосновывает актуальность работы, формулирует цели и задачи исследования, показывает научную новизну и практическую значимость работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор имеющихся литературных данных об особенностях строения и химических свойствах ароматических карбоновых кислот, а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов. Рассмотрены также особенности люминесценции комплексных соединений лантаноидов и аспекты ее применения, в частности, в органических светоизлучающих диодах.

Во **второй главе** описаны синтез и идентификация комплексных соединений лантаноидов. Содержатся характеристики методов исследования, приборов и установок, используемых для изучения спектральных свойств синтезированных комплексов.

В **третьей главе** приведены результаты исследования и их обсуждение.

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+} ; $\text{L} =$ 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.

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.

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.

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

Важными, на наш взгляд, являются результаты, полученные автором при исследовании люминесцентных свойств координационных соединений.

Для определения возможности использования полученных комплексных соединений в качестве люминофоров автором изучены спектры люминесценции твердых образцов.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния, записанные при температуре 77 К, использованы для определения энергии возбужденного триплетного состояния (T_1) лигандов, так как для иона Gd^{3+} ближайший терм возбужденного состояния лежит в УФ-области, и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное. По спектрам

фосфоресценции комплексов гадолиния с пара-додецилоксибензойной и пара-октадецилоксибензойной кислотами были определены энергии триплетных уровней, которые равны 20290 см^{-1} и 20200 см^{-1} , соответственно.

Как известно, оптимальным энергетическим зазором между энергиями T_1 лиганда и 5D_4 терма иона Tb^{3+} (20500 см^{-1}) является $2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. В случае исследуемых лигандов энергетический зазор для пара-додецилоксибензоата тербия(III) равен -160 см^{-1} , а для пара-октадецилоксибензоата тербия(III) – -250 см^{-1} , что не укладывается в указанный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов неэффективна, что подтверждается экспериментальными данными.

Для комплексов Eu^{3+} оптимальным значением разности между энергиями T_1 лиганда и 5D_0 терма иона Eu^{3+} (17200 см^{-1}) является $2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$. В случае исследуемых комплексов разница для пара-додецилоксибензоата европия(III) равна 3040 см^{-1} , а для пара-октадецилоксибензоата европия(III) – 2950 см^{-1} , что укладывается в данный диапазон. Поэтому люминесценция комплексов европия эффективна, что подтверждается экспериментальными данными.

Для увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия(III) автором были получены смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином. По представленным спектрам люминесценции комплексных соединений тербия(III) с пара-додецилоксибензойной и пара-октадецилоксибензойной кислотами и их смешаннолигандных комплексов с фенантролином было обнаружено увеличение интегральной интенсивности люминесценции пара-додецилоксибензоата тербия(III) при введении фенантролина в 26,8 раза, а пара-октадецилоксибензоата – 5,0 раз.

Данное увеличение люминесценции обусловлено отсутствием молекул воды во внутренней координационной сфере, которые тушат люминесценцию, а также дополнительной сенсбилизацией процесса переноса энергии возбуждения через энергетические уровни антенных молекул фенантролина.

Механизм переноса энергии между органическими лигандами и ионами лантаноидов согласуется с теорией, согласно которой перенос энергии с участием ионов лантаноидов на триплетный уровень органических молекул осуществляется по обменно-резонансному механизму: скорость межмолекулярного переноса энергии от лиганда к иону лантаноида определяется не физическими процессами переноса энергии, а химическими процессами переноса электрона. Что касается интенсивности полос поглощения в спектрах, то согласно теории Джадда-Офельта полосы поглощения ионов Eu^{3+} чувствительны к изменению окружения и интенсивность полос люминесценции возрастает в смешаннолигандных комплексных соединениях, что и наблюдается в эксперименте.

Безусловно, благоприятное впечатление производит часть диссертационной работы, посвященная получению пленок. Автором

выявлено, что все синтезированные комплексные соединения обладают хорошей растворимостью в хлороформе, поэтому для них существует возможность получения тонкопленочных материалов методом SpinCoating. С этой целью автором использован комплекс тербия(III) с парадодецилоксибензойной кислотой, при этом по данным электронной микроскопии в пленке отсутствуют кристаллические включения, что является благоприятным обстоятельством при создании органических светодиодов.

Так как молекулы исследуемых лигандов представляют собой амфифильные соединения, то автором также были получены молекулярные пленки по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Автором обнаружено, что сам лиганд не способен к образованию монослоев Ленгмюра на поверхности раздела вода-воздух, что связано с недостаточной длиной углеводородного радикала молекулы. Однако, в случае пара-октилоксибензоата тербия(III) изотерма сжатия имеет классический вид, что свидетельствует об образовании монослоя на поверхности водной субфазы.

Получение стабильных монослоев пара-октилоксибензоата тербия(III) на твердой подложке методом Ленгмюра-Блоджетт автор проводил при температуре $22,5 \pm 1^\circ\text{C}$, поддерживая постоянной величину поверхностного давления. В качестве подложек для нанесения пленок использовались кварцевые пластины, которые предварительно обрабатывались кипячением в течение 15 минут в перекисно-аммиачном растворе, многократно ополаскивались бидистиллированной водой и сушились в инертной атмосфере. Перенос монослоя осуществлялся по Y-типу. Исследуемый образец содержал четыре монослоя. Зарегистрировать люминесценцию полученной пленки автором не удалось из-за малой толщины пленки.

Диссертация завершена выводами и списком используемых источников.

Диссертационная работа М.А. Магомадовой вносит вклад как в теоретическую, так и в практическую химию комплексных соединений соединений РЗЭ.

Научная новизна исследования заключается в том, что автором получены комплексные соединения пара-октилоксибензойной, парадодецилоксибензойной, пара-октадодецилоксибензойной кислот с ионами европия(III) и тербия(III). Изучена люминесценция комплексных соединений и показана перспективность их использования в качестве люминофоров. На основе синтезированных комплексных соединений получены молекулярные пленки, имеющие упорядоченную структуру, охарактеризованные методами электронной растровой, зондовой и интерференционной микроскопии.

Практическая значимость работы состоит в получении соединений и пленок, которые перспективны для использования в качестве люминесцирующих материалов, обладающих узкими полосами испускания, высокой термостабильностью и растворимостью в органических растворителях. Экспериментальные данные диссертационной работы могут быть использованы при проведении лекционных и семинарских занятий по

химии координационных соединений в Кубанском государственном университете, Южном и Крымском федеральных университетах, а также при проведении научных исследований в Центре фотохимии РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других организациях.

Обоснованность и достоверность результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается согласованностью полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств измерений и стандартных методик проведения исследований. Обсуждение результатов работы проведено на хорошем научном уровне. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях; по материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, и 7 тезисов докладов конференций.

Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют диссертации.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, основываются на использовании полученных автором экспериментальных данных.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Не вполне ясно, как структурированы молекулы воды в комплексных соединениях, и как это влияет на фотофизические свойства комплексных соединений.

2. Ряд полученных комплексов имеет достаточно высокую термостабильность. На наш взгляд, было бы целесообразно сопоставить области термостабильности полученных комплексных соединений с соединениями других органических лигандов (что, безусловно, важно для практики).

3. В выводе номер 2 автором дана оценка энергетического зазора между триплетными уровнями лигандов и резонансным уровнем Eu(III) . Не совсем ясно выражение "...что согласуется с экспериментальными данными..."

4. В тексте автореферата и диссертации зачастую встречаются досадные стилистические ошибки, неправильные выражения и т.д.: автореферат: "...что можно объяснить аморфным строением пленок, что является важным параметром..." (стр.13); "...малой толщины пленки..."; диссертация: "... На счет рассматриваемого в данной работе тербия..." (стр.12); "... Этот этап несет, в основном, удалением жидкости..." (стр.30) и т.д.

Замечания не носят принципиального значения.

В целом, диссертация М.А. Магомадовой является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача в области синтеза и исследования координационных соединений лантаноидов как эмиттеров для электролюминесцентных устройств.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Магомадова Марет Аслудиновна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу М.А. Магомадовой «Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами и формирование пленок на их основе» обсужден и утвержден на заседании семинара лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук «_20_» __ноября_____ 2018 г., протокол №_2__

Заведующий лабораторией
светотрансформирующих материалов,
доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

Мирочник Анатолий Григорьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159
тел.8(4232)215338
e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. заверяю

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН к.х.н.

28. 11. 2018



Маринин Д.В.