

«Утверждаю»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
химии Дальневосточного
отделения Российской
академии наук
академик



В.И. Сергиенко

« 2 » сентября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Мутузовой Малики Хабибулаевны «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 Малики Хабибулаевны актуальна для современной химии и спектроскопии соединений РЗЭ и посвящена синтезу и детальному исследованию комплексных соединений некоторых лантаноидов (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) с этилоксибензойными 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, превышающей 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 ($-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ 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 Мутузовой М.Х. исследования очевидна.

Диссертационная работа Мутузовой М.Х. написана правильным научным языком, изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 11 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных источников из 150 наименований.

Во **введении** Мутузова М.Х. обосновывает выбор темы диссертационной работы, показывает ее актуальность, формулирует цели и задачи, показывает научную новизну, положения, выносимые на защиту; раскрыта практическая значимость работы.

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

Во **второй главе** описаны методики синтеза и идентификации комплексных соединений лантаноидов. Отмечено, что в связи с тем, что карбоновые кислоты координируются с лантаноидами преимущественно в анионной форме, pH при синтезе должен быть более 5, так как при дальнейшем повышении pH образуются гидроксокомплексы, не обладающие нужными люминесцентными свойствами. Важно также, что для синтеза комплексных соединений использовались хлориды лантаноидов, которые в отличие, например, от сульфат-, карбонат-, ацетат- и др. ионов имеют наименьшую координирующую способность и не входят во внутреннюю координационную сферу центрального атома-комплексобразователя. Все полученные комплексные соединения лантаноидов идентифицированы методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК спектроскопии и люминесценции.

В **третьей главе** приведены результаты исследования и их обсуждение. Проведена большая, трудоемкая работа, диссертантом получены важные результаты.

Наличие этокси-групп в ароматическом кольце понижает температуру термолитиза комплексов по сравнению с бензоатами (рис. 2, 3): $\approx 240^{\circ}\text{C}$ для 2-этоксibenзоатов и $\approx 300^{\circ}\text{C}$ для 4-этоксibenзоатов.

Характер области термостабильности для 2-этоксibenзоатов подобен бензоатам. С другой стороны 4-этоксibenзоаты имеют ровную область термостабильности $110\text{--}300^{\circ}\text{C}$.

Эндоэффекты без потери массы соответствуют плавлению веществ. Для комплексных соединений европия(III) с бензойной кислотой и 4-этоксibenзойной кислотой температуры плавления равны $263,3$ и $302,5^{\circ}\text{C}$, соответственно. Для всех комплексов с 2-этоксibenзойной кислотой термолитиз начинается раньше плавления.

Таким образом, можно сделать вывод, что на термическую стабильность комплексных соединений влияет не только строение лиганда, но и строение комплексов. Причем последний фактор иногда оказывается решающим.

Приятное впечатление произвело умелое использование диссертантом метода ИК-спектроскопии. В ИК спектрах всех комплексных соединений отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы и наблюдаются полосы поглощения валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы. Это показывает, что карбоксильные группы лигандов, участвующие в комплексообразовании, депротонированы полностью.

Тип связывания атомов кислорода карбоксильной группы с ионом лантаноида, является преимущественно ионным, так как $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексов намного меньше 225 см^{-1} .

Смещение нехарактеристичных полос поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}$ в комплексах происходит симметрично, что говорит о неучастии эфирного кислорода в координации с ионом металла, но подтверждает образование симметричной внешней сферы комплекса.

Таким образом, дополнительного упрочнения координационного узла в 2-этоксibenзоатах не происходит, что следует из анализа состава комплексов и их ИК-спектров. Это утверждение является важным при сравнении люминесцентных свойств координационных соединений 2- и 4-этоксibenзоатов между собой, т.к. повышение прочности координационного узла, как правило, улучшает люминесцентные свойства при схожих параметрах.

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

Анализ полученных спектров позволил определить значения возбужденных триплетных уровней энергий для 2-EtOBenz⁻ и 2,4,6-MeOBenz⁻ (для этого используют длинноволновый край полосы фосфоресценции соответствующих гадолиниевых комплексов). Энергии равны соответственно $21\,110$ и $20\,795\text{ см}^{-1}$. Комплекс $\text{Gd}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проявляет очень слабую фосфоресценцию, что, по-видимому, связано с низкой вероятностью протекания интеркомбинационной конверсии. Триплетный уровень Benz⁻ равен $21\,280\text{ см}^{-1}$. Обычно для ароматических карбоксилатов с бензольным кольцом, имеющих не слишком большое π -сопряжение, триплетный уровень лежит в интервале $20\,850 - 22\,300\text{ см}^{-1}$.

Из всех координационных соединений, изучаемых в работе, люминесценция Sm^{3+} оказалась очень слабой для получения удовлетворительных спектров люминесценции.

Среди полученных комплексов наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с Tb^{3+} . Автором дано разумное объяснение полученному результату: это связано с оптимальным положением возбужденного триплетного уровня лигандов. Из литературных данных известно, что для эффективной люминесценции координационных соединений Tb^{3+} оптимальна разница в энергиях $2000-2500\text{ см}^{-1}$ между возбужденным триплетным уровнем лиганда и термом $^5\text{D}_4$ данного иона

лантанида. Ниже указанного значения сильно возрастает обратный термический перенос энергии с резонансного уровня лантаноида на триплетный уровень лиганда. Таким образом, наиболее интенсивной люминесценцией при 298 К, как и ожидалось, обладает комплекс $[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что можно также объяснить и самой высокой абсорбционной способностью данного лиганда в УФ части спектра (“антенный эффект”).

Еще один интересный результат. Для комплекса $[\text{Tb}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ интенсивность люминесценции при 77 К заметно увеличилась, что, по мнению автора, связано с низким положением возбужденного триплетного уровня лиганда, размер энергетической щели равен 295 см^{-1} . При температуре 298 К, по всей видимости, имеется обратный термический заброс энергии, за счет чего теряется значительное количество энергии, поглощенной лигандом.

Из анализа штарковской структуры спектров люминесценции европия(III) автором установлены следующие зависимости: высокая интенсивность $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ перехода говорит о том, что центр люминесценции не имеет инверсионной симметрии; чем меньше расщепление перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, тем меньше вероятность того, что в соединении нет неэквивалентных центров люминесценции; малая интенсивность запрещенного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ перехода свидетельствует о высокой симметрии окружения.

Таким образом, в координационном соединении $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ион Eu^{3+} находится в кристаллическом поле кубической сингонии. Координационное соединение имеет низкую симметрию, инверсионная симметрия отсутствует.

С другой стороны, координационное соединение $[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет высокую симметрию окружения, в соединении имеются эквивалентные центры люминесценции, инверсионная симметрия отсутствует. Ион Eu^{3+} находится в кристаллическом поле ромбической сингонии.

Диссертация завершена выводами и списком использованных источников.

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

Научная новизна исследования заключается в том, что автором получены и исследованы новые комплексные соединения лантаноидов (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) с этилоксибензойными кислотами, определен их состав, строение и физико-химические свойства. Выявлены области термостабильности и способ координации лигандов с ионами лантанидов. Определены люминесцентные характеристики полученных соединений. Предложены структуры координационных полиэдров.

Практическая значимость работы состоит в синтезе новых люминесцирующих координационных соединений лантаноидов, которые могут быть использованы в качестве эмиттеров при изготовлении электролюминесцентных устройств.

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 2 статьи в журналах, входящих в список ВАК, и 5 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 гидратах $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и как это влияет на фотофизические свойства комплексных соединений.
2. Ряд полученных комплексов имеет достаточно высокую термостабильность (до 300 К). Необходимо было сопоставить области термостабильности полученных комплексных соединений с соединениями других органических лигандов (что, безусловно, важно для практики).
3. В развитие вывода 5, помимо двух соединений, следовало бы рассмотреть взаимосвязь симметрии координационного узла комплексного соединения и шариковой структуры для остальных комплексов.

В целом работа хорошо оформлена, однако, к сожалению, в работе имеются досадные ошибки, опечатки, неудачные выражения:

1. Текст автореферата должен начинаться со стр. 1, а не стр.3 (обложка не входит в нумерацию автореферата)
2. стр. 70, некорректна подпись к рис.3.1., нет обозначения спектров.
3. стр.74., табл.3.3. “Соотнесение полос...”
4. стр.76 “...внутриклассовых ИК спектров...”
5. стр.92 “...инверсионной симметрии не присутствует”
6. стр.93 “...случайного блуждания молекул”
7. стр.94, табл.3.6 “Интенсивность координационных соединений...”

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы и не затрагивают ее выводов. В целом, диссертация

М.Х.Мутузовой 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, Мутузова Малика Хабибулаевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу М.Х. Мутузовой «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с этилоксибензойными кислотами» обсужден и утвержден на заседании семинара лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук « 25 » августа 2016 г., протокол № 2

Заведующий лабораторией
светотрансформирующих материалов,
д.х.н.



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.



Маринин Д.В.