

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

**«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(«ИГХТУ»)**

пр. Шереметевский, д. 7, Иваново, 153000
тел. (4932) 32-92-41, факс (4932) 41-79-95
E-mail: rector@isuct.ru, http://www.isuct.ru

ИНН/КПП 3728012818 / 370201001

19.05.2021 № 08-РЗ-11/2

на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический
университет»

Ю.С. Марфин



2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Николаева Антона Александровича

**«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С
БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИЙ
ЗАМЕСТИТЕЛЬ»**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Николаева А.А. посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель: 2-фенилоксибензойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)-бензойной. Особое внимание в работе уделено люминесцентным свойствам индивидуальных соединений и материалов на их основе.

Соединения лантаноидов интересны своими особыми люминесцентными свойствами: они обладают характеристичными полосами испускания, интенсивность которых может значительно усиливаться при связывании иона металла органической молекулой (эффект антенны). Не смотря на то, что это явление известно уже достаточно давно интерес к нему не угасает, поскольку варьирование органической части координационного соединения позволяет гибко подстраивать физические и химические свойства молекулы, сохраняя при этом положение максимумов в спектрах люминесценции. В связи с этим тема работы Николаева А.А., посвященная синтезу и исследованию строения и

свойств таких соединений, а так же изучению материалов на их основе безусловно является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка используемых литературных источников (151 наименование), приложений. Результаты работы изложены на 131 странице машинописного текста, включая 7 таблиц и 29 рисунков.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, показана новизна, практическая и теоретическая значимость, области практического и теоретического применения полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный синтезу, исследованию свойств (особо подробно рассматриваются люминесцентные свойства) и применению координационных соединений лантаноидов.

Во второй главе описываются этапы практической части работы: используемые материалы и методы проведения измерений. Частично обсуждаются результаты выполнения синтезов исследуемых соединений и оптимизация методики.

В третьей главе обсуждаются основные результаты работы. Исследуемые соединения изучены и охарактеризованы комплексом различных методов: комплексометрия, фотометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, люминесцентная спектроскопия. Сочетание этих методов позволило автору сделать уверенные выводы о составе и строении соединений.

По сочетанию методов комплексометрии, фотометрии и термогравиметрии установлен состав комплексных соединений. Показано, что для большинства полученных соединений наблюдается соотношение металла и лиганда равное 1:3. Определено содержание воды в полученных соединениях и установлено, что ее молекулы не входят в координационное окружение иона металла.

По данным термического исследования определены температуры плавления и начала разложения соединений, показано, что комплексы 2-фенилоксибензойной и 2-(4-хлорбензоил)-бензойной кислот устойчивы при плавлении, что открывает перспективу их использования при получении материалов методом термического напыления.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что используемые лиганды координируются с ионами лантаноидов бидентатно по карбоксильной группе. В случае 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоилбензойной) кислот карбонильная группа в координации не участвует.

Масс-спектрометрия и электронная микроскопия дают дополнительную информацию о строении соединений. Так, изучение образцов порошков комплексов на электронном микроскопе показало, что кристаллической структурой обладают лишь 4 из 9 синтезированных соединений.

Автор подробно рассматривает люминесцентные свойства исследуемых соединений. Определены триплетные уровни применяемых лигандов и квантовые выходы люминесценции комплексных соединений европия и тербия.

Показана корреляция между этими двумя значениями. Определены времена люминесценции комплексов как в растворе, так и в твердом виде.

Подробно сравниваются особенности возбуждения люминесценции исследуемых соединений в растворе, в виде порошка и в виде материала (при допировании соединений в полимерную матрицу). Автор показывает, что спектр возбуждения люминесценции зависит от вида образца и содержит компоненты связанные с межмолекулярными взаимодействиями.

Значительная часть работы посвящена исследованию материалов на основе полученных комплексов тербия и европия. В диссертации Николаева А.А. эти материалы представлены двумя видами: полимерные тонкие пленки поли-(N-винилкарбазола) – широко применяемого в органических светодиодах дырочного проводника, и светоконвертирующие покрытия с включением комплексных соединений тербия для повышения эффективности солнечных элементов. На основе полученных данных формулируются основные рекомендации по применению таких материалов.

Особый интерес вызывают результаты измерения эффективности работы солнечных элементов при применении светоконвертирующих покрытий. Наглядно показано, что использование комплексных соединений тербия в таких материалах приводит к повышению значений тока и КПД, что придает работе особую практическую значимость.

Научная новизна исследования заключается в синтезе новых комплексных соединений европия, гадолиния и тербия, изучении их физико-химических свойств и строения, получении материалов на их основе.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается финансовой поддержкой Министерства образования и науки России № FZEN-2020-0022 от 04.06.2020, проекта РФФИ № 19-43-233003 р_мол_a, а так же наличием совместного исследовательского проекта ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и АО «Сатурн» «Разработка светопреобразующего материала на основе лантаноидсодержащих соединений для фотопреобразователей» (договор № 45/20/35 от 29.01.2020).

Обоснованность и достоверность результатов, научных положений и выводов работы подтверждаются согласованностью с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается применением комплекса современных методов исследования и воспроизводимостью получаемых результатов.

По материалам работы опубликованы 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science. Результаты представлены на международных конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Желательно дополнить косвенное исследование строения полученных соединений данными РСА для наиболее надежного установления состава и строения.

2. В ИК-спектрах и при анализе состава полученных соединений обнаружена аномалия для соединения европия с 2-фенилоксибензойной кислотой, которая в работе объяснена достаточно слабо.

3. Следовало бы более детально изучить данные термического исследования комплексов.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы и не затрагивают ее выводов.

Заключение:

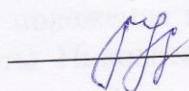
Всесторонняя оценка работы позволяет заключить, что диссертация Николаева Антона Александровича «Синтез, строение и свойства координационных соединений европия (III), гадолия (III) и тербия (III) с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель» представляет собой законченную научно-квалификационную работу; в которой содержится решение актуальной научной задачи синтеза новых координационных соединений лантаноидов с бензойными кислотами, определение их состава; строения и свойств. Полученные автором результаты имеют большое значение для развития координационной химии лантаноидов и могут быть использованы для получения материалов на их основе, люминисцирующих в видимой области спектра.

Диссертационная работа «Синтез, строение и свойства координационных соединений европия (III), гадолия (III) и тербия (III) с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель» по своей актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Николаев Антон Александрович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Николаева А.А. утвержден на заседании кафедры общей химической технологии 14 мая 2021 г., протокол № 10.

Составитель отзыва

Заведующая кафедрой
общей химической технологии
ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-технологический
университет», доктор химических наук, доцент,
(02.00.01-неорганическая химия,
02.00.04-физическая химия)
(4932)327397, доб.2-64, oxt@isuct.ru



Усачева Татьяна Рудольфовна