

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Смирновой Ксении Сергеевны
«Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β-енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Диссертационная работа **Смирновой Ксении Сергеевны** Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β-енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» посвящена разработке методических подходов к синтезу комплексных соединений редкоземельных металлов с семью лигандами – производными β-енаминдиона и определению их строения физико-химическими методами, в том числе РСА, а также изучению люминесцентных свойств полученных соединений. Координационные соединения лантаноидов, благодаря своим оптическим свойствам, находят свое применение в светоизлучательных диодах, в качестве люминофоров для биовизуализации, в люминесцентной дефектоскопии. Важную роль в люминесцентных свойствах лантанидных комплексов играет выбор лиганда, так как он способен оказывать «антенный» эффект и передавать энергию центральному атому металла. В этом плане поиск новых лигандов для получения комплексов лантанидов с выраженными фотолюминесцентными свойствами является, безусловно, **актуальным направлением**.

Научная новизна работы характеризуется следующими моментами: Разработаны синтетические подходы к получению координационных соединений лантаноидов с производными β-енаминдиона, которых в литературе описано минимальное количество. В результате получено 34 новых соединения европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолия(III) на основе 2-[(фениламино)метилена]-5,5-диметил-циклогексан-

1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных, состав и строение которых определены методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, ЯМР-спектроскопии. Структурное строение 25 соединений определено методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическое строение остальных изоструктурных комплексов полностью доказано методом РФА.

Для полученных комплексов изучена фотолюминесценция, и установлена зависимость эффективности сенсбилизации лиганда от наличия и положения заместителя в бензольном кольце. Все данные по люминесценции соединений такого класса получены впервые.

Практическая значимость. Работа носит в основном фундаментальный характер, однако полученные результаты вносят вклад в разработку методик получения агентов для люминесцентной дефектоскопии или для биовизуализации.

Степень достоверности и апробация результатов.

Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в виде 3 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus (Inorganica Chimica Acta, Polyhedron), а также тезисов 9 докладов на российских и зарубежных конференциях.

Установление состава и строения соединений лантанидов(III) проводилось набором физико-химических методов: элементный (СНН), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия, термический анализ, спектроскопия диффузного отражения. Для установления значений энергий триплетных уровней органических лигандов, а также для корректной интерпретации данных ИК-спектроскопии проводились квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. В связи с этим, **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Степень обоснованности положений.

Положения и выводы, приведенные в работе четко сформулированы и полностью обоснованы.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, заключения, экспериментальной части, основных выводов, списка литературы, включающий 228 источника. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 11 таблиц и 67 рисунков. Во **Введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, выбор объектов исследования, определены цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. В **первой главе** представлен обзор научной литературы по координационным соединениям лантаноидов, описаны представленные в литературе моно- и полиядерные соединения лантаноидов с производными β -дикетоната, енаминона, представлена теория по строению и свойствам соединений лантаноидов и влиянию лиганда на фотолюминесценцию комплексов. Во **второй главе** представлена экспериментальная часть. Детально описаны методики синтеза и выходы каждого соединения, также представлены результаты анализов – ИК-спектроскопии, CHN-анализа, ^1H , ^{13}C , ^{15}N ЯМР анализа. Также приведены используемые при работе реактивы, материалы и оборудование, на котором проводили исследование полученных образцов. **Третья глава** посвящена обсуждению полученных результатов. Первая часть содержит описание методик синтеза, данные по характеристике соединений различными физико-химическими методами анализа и установление молекулярных и кристаллических структур для координационных соединений лантанидов(III) на основе 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L^1) и его: *пара*-метокси- (L^2), *мета*-метокси- (L^3), *орто*-метокси- (L^4), *пара*-метил-Список всех полученных комплексов представлен в таблице 1. Во второй части главы представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных комплексов. Регистрация спектров

диффузного отражения, возбуждения люминесценции и эмиссии, а также квантовых выходов и времен жизни возбужденных состояний проводилась для поликристаллических образцов.

В приложении вынесены детали рентгеноструктурного эксперимента, первичные экспериментальные данные физико-химических методов анализа, а также информация о фотолюминесцентных свойствах органических лигандов и полученных координационных соединений лантанидов(III).

В разделе **«Заключение»** подведены итоги проделанной работы. Представленные в данной работе результаты исследования вносят существенный вклад в развитие фундаментальных знаний координационной химии редкоземельных элементов. Установленные закономерности влияния заместителей в лиганде на люминесцентные свойства могут быть впоследствии использованы для направленного получения новых соединений с заданными люминесцентными характеристиками.

Оценивая диссертационную работу Смирновой Ксении Сергеевны в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит существенный вклад в фундаментальные знания в области координационной химии.

По работе имеется **ряд замечаний и предложений:**

Во введении не совсем полно обоснован выбор лигандов. Помимо того, что раньше просто этого еще никто не изучал, можно было привести, какими свойствами они интересны. Если в практический значимости автор говорит о возможности использования данных соединений для биовизуализации, стоило привести литературные данные о возможной биологической активности данных енаминдионов и комплексов на их основе.

В Экспериментальной части – не приведена интенсивность полос ИК-спектров; элементный анализ рекомендуется округлять до сотых; словосочетание «этанольный раствор лиганда» лучше заменить на «раствор лиганда в этаноле».

В Обсуждении результатов непонятен выбор соотношения соли лантаноида и лиганда. К примеру, комплексы 21-25 – согласно приведенной схеме соотношение $L_n:L$ соотносится как 1:2, в тексте и в экспериментальной части образующемся комплексе – L_nL_2 или $L_n:L_3$. В таком случае выход продукта должен быть меньше, чем указан.

Не совсем информативны результаты термических экспериментов – непонятен выбор температурного диапазона, почему до 600 °С, хотя очевидно, что кривая ТГ не выходит на стабилизацию массы и термолиз продолжается.

Следует отметить, что диссертация написана грамотным, научным языком, практически без орфографических ошибок. Несколько встречающихся опечаток – с.50 «перемешивание» – нужно «перемешивали», с.53 два раза слово «образовывался».

Указанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Вопросы по диссертации:

Чем все-таки обоснован выбор соотношения исходных реагентов $L_n:L$, почему для некоторых лигандов оно разное? Не целесообразно ли было взять такое, которое соответствует после расшифровки комплекса методом РСА (и позволило бы увеличить выход целевого продукта)?

Как можно объяснить, что для изоструктурных комплексов 11-15 отличаются термогравиметрические кривые? Особенно выпадают из этого ряда комплексы 13 и 14, чем вызваны такие различия?

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация К.С. Смирновой является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах «Inorganica

Chimica Acta» (Q2), «Polyhedron» (Q2), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор Смирнова Ксения Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Доктор химических наук,
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия
Ведущий научный сотрудник
Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН
Луценко Ирина Александровна

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинский пр., д.31.

Телефон: +7(925)6322939

Адрес электронной почты: irinalu05@rambler.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН»

20.11.2023

Подпись сотрудника

ИОНХ РАН Луценко Ирины Александровны заверяю:

Зав. протокольным отделом

