

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Кошелева Даниила Сергеевича: «Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами: синтез и люминесцентные свойства» по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Работа Кошелева Д.С. посвящена синтезу гомо- и гетерометаллических соединений лантанидов с замещёнными лигандами 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразонами и изучению физико-химических свойств полученных соединений. Работа актуальна т.к. направлена на получение новых инфракрасных (ИК) люминесцентных соединения для органических светоизлучающих диодов (OLED), биовизуализации и термометрии. Для разработки люминофоров, излучающих в ИК области, были выбраны галоген-, арилоил-, гетарил азидометил- и этинил-замещённые производные указанных лигандов.

Диссертационная работа Кошелева Д.С. состоит из введения, обзора литературы (4 раздела), экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложений (14 стр.), изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунка и 21 таблицы. Список литературы включает 196 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, предмет исследования и методы исследования.

В **литературном обзоре** рассмотрены особенности люминесценции координационных соединений (КС) лантанидов, основные требования к применению комплексов лантанидов в качестве электролюминесцирующих слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), обсуждены имеющиеся в литературе примеры использования ИК излучающих КС лантанидов в OLED и перечислены методы получения гетерометаллических соединений лантанидов.

В **экспериментальной части** работы описаны методы синтеза комплексов и методы их анализа. Также в разделе приведена методика изготовления OLED устройств.

В **главе обсуждение результатов** приведены основные экспериментальные результаты исследований полученных фаз. Приведены данные о составе и люминесцентных свойствах синтезированных координационных соединений.

В **заключении** обсуждаются основные физико-химические свойства полученных соединений и особенности дизайна люминофоров на основе координационных соединений лантанидов для получения высокой светимости ИК-люминесценции и высокой эффективности электролюминесценции в OLED.

В результате проведенных исследований синтезировано 76 новых координационных соединений лантанидов с замещёнными 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами. При этом в работе были использованы 15 новых лигандов. Для синтезированных соединений установлены особенности их образования. Выявлена зависимость функциональных свойств некоторых комплексов лантанидов от природы заместителя в органическом лиганде. Определены люминесцентные свойства полученных соединений в твердом виде и в растворе. Показано, что на основе координационных соединений европия и иттербия можно создавать электролюминесцентные термометры. Установлено, что при помощи азид-алкильного циклоприсоединения можно получать гетерометаллические координационные соединения лантанидов. На основе

биметаллических конъюгатов {Yb-Nd} и {Yb-Er} изготовлены радиометрические ИК люминесцентные термометры. Установлено, что при введении галоген-заместителя в состав лиганда растворимость координационного соединения увеличивается в 20 раз, что важно для применения их в OLED и для биовизуализации. В результате обобщения экспериментальных результатов предложен подход к дизайну соединений с высокой светимостью ИК-люминесценции и высокой эффективностью электролюминесценции.

Выполненная работа имеет и практическое значение. Полученные люминесцентные характеристики важны как справочные данные. Ряд комплексов могут быть использованы для создания сенсорных устройств работающих в широком диапазоне температур (от 196 до 300°C). Координационное соединение иттербия может быть использовано в качестве индикатора для тестирования живых систем, в частности для биовизуализации. Обобщенные данные по синтезу и свойствам полученных соединений служат основой для разработки целенаправленного конструирования материалов с заданными свойствами. Данные о строении монокристаллов полученных соединений вошли в структурную базу и будут служить справочным материалом для прогнозирования и направленного синтеза новых координационных соединений.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Состав и свойства полученных координационных соединений хорошо обоснованы. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Выводы работы вполне обоснованы. В целом работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. Для многих синтезированных соединений диссертант получил кристаллы и по монокристалльным данным расшифрованы кристаллические структуры, которые вошли в структурную базу данных. Однако, в диссертации не обсуждается влияние строения координационных соединений на люминесцентные свойства. В работе обсуждается только влияние состава на люминесцентные свойства. Однако, на важные люминесцентные характеристики такие как интенсивность, квантовый выход, время жизни будет влиять именно строение комплекса т.к. положение пиков люминесценции РЗЭ практически не зависит от состава. Для координационных соединений с европием можно было проанализировать переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и установить число полиэдров  $Eu^{3+}$  в структуре.
2. В тексте диссертации используется слово конъюгаты {Yb-Nd} и {Yb-Er}. Это слово совсем не понятно русскоязычному читателю, хотя, по сути, это пара редкоземельных элементов между которыми осуществляется передача энергии. В тексте лучше было писать пара катионов {Yb-Nd} и {Yb-Er}.
3. В диссертации практически все спектры люминесценции, как и рентгенограммы почему-то приведены в очень уменьшенном масштабе и их трудно читать.
4. Из текста диссертации не понятно все ли полученные образцы однофазны. Не приведены рентгенограммы для многих новых соединений. Поскольку в работе были получены монокристаллы и расшифрованы структуры, то можно было привести рентгенограммы порошков и рассчитанные рентгенограммы по структурным данным.
5. Нарушена нумерация пунктов в разделе научная новизна работы (отсутствует пункт №5).
6. В тексте диссертации имеются ряд неудачных выражений, например:

а. «Получены кандидаты в материалы для эмиссионного слоя OLED на основе координационных соединения иттербия ....»;

б. Подписи к некоторым рисункам (55 (стр. 88), 56 (стр. 89), 57 (стр. 90) составлены формально и трудно понять, что к чему относится;

с. рис. 64с в тексте диссертации не описан.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком экспериментальном уровне с привлечением современных методов анализа. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кошелев Даниил Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.01 – Неорганическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Лазоряка

Б.И. удостоверяю: