

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
НАЗАРЕНКО Максима Андреевича

«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III)  
С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ (СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА)»,  
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Назаренко М.А. посвящена химическому и электрохимическому синтезу, изучению строения и люминесцентных свойства координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с ароматическими кислотами, содержащих различные заместители (алкил-, алкокси-, фенил-, гидрокси-, галогенид- и др.) в бензольном кольце.

Координационная химия лантанидов является одной из наиболее бурно развивающихся областей неорганической химии. Координационные соединения лантанидов обладают не только люминесценцией с высокими квантовыми выходами, но и другими физико-химическими свойствами, которые требуются для превращения этих соединений в материалы с такими как химическая, термическая стабильности, растворимость, пленкообразующие свойства и др.

Потребности современной промышленности в высокоэффективных люминофорах при изготовлении OLED устройств, биоинжиниринга, нелинейной оптики требует поиска новых соединений пригодных для этих целей. Эмиттеры на основелантанидов имеют ряд преимуществ перед другими флуорофорами и фосфоресцентными соединениями переходных металлов: узкие полосы эмиссии, низкую токсичность и устойчивость к выгоранию при длительном облучении. Ароматические карбоксилаты лантанидов являются перспективными предшественниками для получения люминесцентных материалов.

В этой связи, синтез новых координационных соединений лантанидов (тербия и гадолиния), изучение их строения и люминесцентных свойств, которым посвящена диссертационная работа Назаренко М.А., несомненно, является **важной** и **актуальной**.

Работа Назаренко М.А. была поддержана рядом научных фондов России, что также является подтверждением ее актуальности.

**Научная новизна** работы Назаренко М.А. состоит в разработке электрохимического метода синтеза безводных координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) ароматических карбоновых кислот,

установлении закономерностей между типом и положением заместителей в бензольном кольце лигандов и интенсивностью люминесценции координационных соединений.

Содержание диссертации изложено на 177 страницах машинописного текста, включает 5 таблиц, 99 рисунков и список литературы из 218 наименований. Обзор литературы изложен на 61 странице, носит целенаправленный характер и разделен по разделам: применение основных классов координационных соединений лантанидов, в том числе в биологии и медицине; механизмы люминесценции; основные методы синтеза координационных соединений.

Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена химическому и электрохимическому синтезу координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с карбоновыми кислотами и методами исследования полученных соединений.

Большой интерес, на мой взгляд, представляет подробное описание электрохимического синтеза координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III), разработанного автором для этого класса соединений.

В третьей главе изложен анализ и интерпретация полученных в работе результатов.

М.А. Назаренко получено более 50 безводных комплексов тербия(III) и гадолиния(III) с ароматическими карбоновыми кислотами. На мой взгляд, основным и самым важным результатом работы является разработка электрохимического метода синтеза комплексов тербия(III) и гадолиния(III) и его преимущества перед различными методами химического синтеза в водно-этанольных растворах.

Полученные химическим способом синтеза комплексы металлов являются гидратами и сложно подвергаются очистке. Как правило, такие комплексы практически не растворимы в большинстве растворителей, образуя зачастую полимерные соединения.

Электросинтез при анодном растворении лантанида осуществляли в безводном ацетонитриле при оптимальных параметрах синтеза: напряжении 6-12В, плотность тока 6-10мА, концентрации лиганда  $3 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л позволил получить серию безводных комплексов  $\text{LnL}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{L}_3$ .

В работе подробно изучены электрохимические процессы, протекающие при синтезе комплексов лантанидов в неводном растворе, позволяющие оптимизировать электрохимические параметры синтеза.

Данные о проблемах применения электросинтеза координационных соединений лантанидов с ароматическими и гетероциклическими кислотами в соавторстве с диссертантом опубликованы в международном обзоре.

Основными методами изучения состава и строения полученных комплексов явились элементный анализ, ИК-спектроскопия и термогравиметрия.

Показано, что замещенные бензойные и фталаминовая кислоты координируют с ионами лантанидов бидентатно через карбоксильную группу, а пиридинкарбоновые кислоты координируются бидентатно по двум атомам кислорода разных карбоксилатных групп. Характеристические полосы в ИК спектрах комплексов, полученных химическим и электрохимическим синтезами, практически совпадают.

Как известно, для возможного практического применения комплексных соединений важна их термическая стабильность. Методом термогравиметрии установлена термическая стабильность полученных комплексов тербия(III) и гадолиния(III). Комплексы стабильны от 250°C до 400°C.

Важной частью работы Назаренко М.А. явилось изучение фотолюминесцентных свойств комплексов тербия(III) и гадолиния(III) с ароматическими карбоновыми кислотами.

Из спектров фосфоресценции комплексов гадолиния(III) получены энергии возбужденных триплетных состояний анионов лигандов.

Показано, что введение электронодонорного заместителя в фенильное кольцо лиганда приводит к повышению триплетного уровня аниона бензойных кислот и увеличению интенсивности люминесценции комплексов с тербием(III). Времена жизни люминесценции большинства комплексов тербия(III) лежат и в диапазоне 0,02-0,60 мс.

При этом безводные комплексы тербия(III), полученные электрохимически, люминесцируют в 1,5-2 раза интенсивнее комплексов, полученных химическим способом, содержащих молекулы воды. Наилучшей люминесценцией обладает комплекс  $Tb(3,4-MeOBenz)_3$  (3,4-диметоксибензойной кислоты), полученный электросинтезом, интегральная интенсивность которого в 18 раз больше, чем у бензоата тербия(III).

Большой интерес вызывает получение тонких пленок на основе синтезированных комплексов тербия(III) и намечены пути улучшения их качества. Работа в этом направлении может привести к получению материалов для создания эффективных органических светодиодов.

Вместе с тем по рецензируемой работе у меня есть несколько замечаний.

1. В литературном обзоре диссертации приведено всего 43% ссылок на публикации 2000-2019 г.г. и всего 19 работ за последние 10 лет. В этой связи было бы полезно проанализировать и процитировать обзорную статью

V.V. Utochnikova «Использование люминесцентной спектроскопии для получения информации о составе и строении координационных соединений лантанидов» // *Coordination Chemistry Reviews*. 2019, 386, 113006.

2. В экспериментальной части, на мой взгляд, излишне подробное описание очистки ацетонитрила и ароматических кислот.

3. Нет единообразия в оформленном не по правилам списке литературы (не все авторы статей указаны др.).

4. Поскольку некоторые из полученных координационных соединений растворимы в органических растворителях, желательно было бы предпринять попытку в получении монокристаллов для РСА и подтверждения строения синтезированных комплексов.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общее благоприятное впечатление от диссертационной работы М.А. Назаренко.

Диссертационная работа М.А. Назаренко тщательно и аккуратно оформлена, является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Достоверность научных результатов обусловлена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, аттестованных приборов и хорошо апробированных методик. Приведенные в работе новые результаты и в первую очередь электрохимический синтез комплексов, имеют большое значение для координационной химии лантанидов.

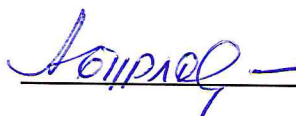
Полученные автором результаты работы достоверны, выводы, заключения обоснованы и опубликованы в научных журналах (7 статей), входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, обзоре «Handbook of Ecomaterials», Springer, 2019 и 35 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Способ получения ацетилсалицилата тербия защищен патентом РФ.

Автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Результаты работы Назаренко М.А. могут быть использованы при проведении научных исследований, лекционных и семинарских занятий по химии координационных соединений в Кубанском государственном, Южном федеральном университете, НИИ физической и органической химии ЮФУ, Казанском, Дальневосточном, Московском университетах, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте химии Дальневосточного научного центра РАН и других научных учреждениях.

Рецензируемая работа М.А. Назаренко «Координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с карбоновыми кислотами (синтез, строение, свойства)» соответствует всем требованиям п. 23 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Назаренко Максим Андреевич**, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Согласен на обработку персональных данных*



**Бурлов Анатолий Сергеевич**

Кандидат химических наук

(02.00.04 – физическая химия)

Доцент, главный научный сотрудник

Научно-исследовательского института

физической и органической химии

Южного федерального университета,

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ

e-mail: [anatoly.burlov@yandex.ru](mailto:anatoly.burlov@yandex.ru), тел. 297-51-89.

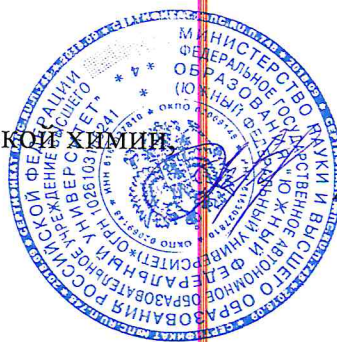
18 января 2021

Подпись официального оппонента главного научного сотрудника Бурлова А.С. удостоверяю.

И.о. директора

НИИ физической и органической химии

д.х.н.



А.В. Метелица