

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Назаренко Максима Андреевича «КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ (СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА)»,

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

Решение задач современного материаловедения требует дальнейшего развития фундаментальных и прикладных аспектов химии координационных соединений с органическими лигандами. Фундаментальный аспект связан с установлением взаимосвязи между составом и строением комплексов и их физическими характеристиками, второй – с совершенствованием и оптимизацией методов получения комплексов, а также развитием подходов к внедрению комплексов в материаловедение. Удобным объектом для поиска новых материалов обладающих высокой люминесцентной активностью являются координационные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами. Согласно литературным данным такие соединения находят практическое применение в качестве защитных покрытий, люминесцентных зондов, эмиттеров в хемосенсорах, электролюминесцентных устройствах, органических светоизлучающих диодов.

Несмотря на достаточно большое число публикаций посвященных таким комплексам ряд вопросов остается недостаточно проработанными, в частности, классическими химическими методами синтеза координационных соединений (основанных на реакциях ионного обмена) не всегда удаётся получить координационные соединения, полностью удовлетворяющие требованиям чистоты и требуемого состава, что требует дальнейшего исследования методов получения комплексов лантанидов с карбоновыми кислотами.

С учётом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите Назаренко М.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Назаренко М.А. написана по традиционному плану, она изложена на 177 страницах и состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы (218 наименований).

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *литературном обзоре* проанализировано современное состояние координационной химии 4f-металлов, динамично и интересно изложены литературные данные о способах координации и свойствах комплексных соединений этих элементов с карбоновыми кислотами. Отдельно проанализированы методы синтеза, используемые для получения целевых комплексов. Приведённые в обзоре данные четко обосновывают актуальность исследования и определяют выбор объектов для изучения.

Глава 2 посвящена описанию различных методик синтеза координационных соединений. Детально описаны использованные физико-химические методы, которые

позволили однозначно идентифицировать новые соединения и установить их свойства.

В *Главе 3* автор анализирует полученные результаты, приводит описание спектральных характеристик соединений, их оптических свойств и подходов к их практическому применению. Основной акцент сделан на оптимизацию метода электрохимического получения соединений. Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие хорошо систематизированных данных о влиянии природы заместителей в карбоксилат-анионах на люминесцентные свойства комплексов на их основе.

Основные итоги проведённой диссертационной работы сводятся к следующему:

Соискателю удалось оптимизировать методику электрохимического синтеза координационных соединений f-элементов с различными карбоновыми кислотами с использованием растворимого анода в неводных средах. Используя такой метод, были получены более 50 безводных комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с различными ароматическими карбоновыми кислотами. Промонстрированы преимущества электрохимического синтеза при получении люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов: проведение синтеза без использования соответствующих солей металлов, протекание реакций при комнатной температуре, возможность контролировать протекание реакции варьированием силы тока, высокие выходы конечных продуктов. Накоплен массивный объем данных по спектральным характеристикам комплексов тербия с карбоксилат анионами. Определены значения энергии возбужденного триплетного состояния лигандов и установлено влияние типа и положения заместителя/лей в бензольном кольце лигандов на интенсивность люминесценции комплексных соединений тербия(III).

Практическая и теоретическая значимость работы заключается в том, что синтезированные новые комплексные соединения с ароматическими карбоновыми кислотами могут быть использованы в качестве материалов излучающих слоев в изготовлении электролюминесцентных устройств. Полученные физико-химические данные об использованных лигандах и полученных координационных соединениях, могут быть использованы в справочной литературе. Результаты диссертационной работы, нашли применение при проведении учебных и научных работ на факультете химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», а также при проведении лекционных и семинарских занятий, спецкурсов по неорганической и координационной химии. Результаты исследования могут быть использованы при проведении исследований в Центре фотохимии Российской академии наук, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Южном Федеральном Университете, Крымском федеральном университете им. В.И. Вернадского и других организациях

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты представляют интерес для целенаправленного получения высокоэффективных фото- и электролюминесцент-

ных координационных соединений, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических материалов.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, хорошо читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Некоторые из соединений синтезированных электрохимическим методом, ранее были синтезированы другими методами. Автору следовало бы сравнить спектральные характеристики образцов, полученных разными методами, что позволило бы ярче подчеркнуть преимущества электрохимического метода синтеза.

2. В таблице 5 не указана интегральная интенсивность комплекса с 4-трет-бутилбензоат-анионом без объяснения причин. Данные, указанные в таблице 5 лучше было бы представить в виде графической зависимости *энергия триплетного уровня – интенсивность*. Это позволило бы наглядно показать зависимость эффективности люминесценции и строения лигандов. Кроме этого в таблицу 5 следовало бы добавить значения времени жизни соответствующих комплексов.

3. В работе не указаны условия возбуждения люминесценции, хотя этот параметр играет существенную роль при сравнении интенсивности люминесценции. Использовалась ли одна длина волны возбуждения или использовалась оптимальная по спектрам возбуждения длина волны из текста не понятно. Автору следовало бы привести в работе спектры возбуждения.

4. В Таблице 3 не указаны спектральные данные 3,5-диизопропилсалициловой кислоты. Для 2,4-диметоксибензойной кислоты указаны полосы, отвечающие карбоксилат-аниону и указаны $\Delta\nu$, характерные для координированного аниона. На рисунке 33 в ИК-спектре комплекса тербия с 4-ацетилбензойной кислотой в области 2350 см^{-1} четко регистрируется интенсивная полоса, однако автор не интерпретирует ее, хотя она может указывать на присутствие сольватных молекул ацетонитрила в составе комплекса.

5. Таблица 2, указывает значения рК некоторых, использованных в работе кислот, при этом из текста не понятно, получены эти значения экспериментально (отсутствует описание методики) или взяты из литературы (нет ссылок на источник).

6. В таблице 5 неправильно указан излучающий уровень тербия вместо 5D_4 , указан 5D_0 .

7. Стиль изложения в разделе «Заключения» скорее подходит на выводы к работе.

8. В работе есть ряд опечаток и орфографических ошибок

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последные основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 7 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и апробированы на многочисленных всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Назаренко Максима Андреевича, соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах

