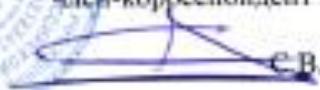




«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Институт химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук
член-корреспондент РАН

 С.В. Гведенков

« 22 » 01 2021 г.

Официальный отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Назаренко Максима Андреевича «Координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с карбоновыми кислотами (синтез, строение, свойства)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Диссертационная работа Назаренко М.А. посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств люминесцирующих комплексных соединений Tb^{3+} и Gd^{3+} с некоторыми ароматическими и гетероциклическими кислотами. Комплексы данного типа интересны тем, что могут применяться в электролюминесцентных устройствах в качестве эмиттеров. В литературе имеются данные о карбоксилатных комплексных соединениях лантаноидов, обладающих люминесцентными свойствами. Тем не менее, интерес к ним не угасает, так как они обладают важным достоинством: термическая и фотохимическая стабильность карбоксилатов РЗЭ существенно выше по сравнению с другими координационными соединениями лантаноидов, например бета-дикетонатами. Есть и другое важное обстоятельство: применение безводных карбоксилатных комплексных соединений лантаноидов открывает пути к получению электролюминесцентных устройств, обладающих более высокими выходами люминесценции, по сравнению с уже существующими аналогами. Тема диссертационного исследования Назаренко М.А., посвященная синтезу и изучению физико-химических свойств (термических и спектральных) соединений тербия(III) и гадолиния(III) с рядом ароматических карбоновых

кислот, представляется актуальной как с теоретической, так и с практической точек зрения, поскольку люминесцирующие координационные соединения РЗЭ являются перспективными объектами для создания новых материалов для органических светоизлучающих диодов, эмиттеров в хемосенсорах, а также в качестве защитных покрытий.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка используемых источников (218 наименований). Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, включает 5 таблиц, 59 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный синтезу координационных соединений лантаноидов с органическими карбоновыми кислотами, изучению их строения и физико-химических свойств.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также методики физико-химических методов исследования синтезированных соединений. Синтез осуществлялся по методике, основанной на реакциях ионного обмена в растворе, особое внимание было уделено электрохимическому синтезу

В третьей главе представлены и обсуждены результаты эксперимента, проведенного в ходе выполнения диссертационного исследования. Проведена большая, трудоемкая работа, диссертантом получены важные результаты. Весьма хорошее впечатление производит синтетическая часть работы. Назаренко М.А. получены и охарактеризованы более 50 новых координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с более чем 30 ароматическими кислотами, включая безводные комплексы, полученные электрохимическим путем. Показана принципиальная возможность получения электрохимическим способом безводных комплексных соединений лантаноидов, обладающих эффективной люминесценцией.

Синтез осуществлён по методу растворимого анода в среде безводного ацетонитрила, для уменьшения пассивации электрода автором использовался ультразвук. Состав и строение соединений изучены с привлечением современных методов координационной химии (элементный и термогравиметрический анализ, ИК- спектроскопия, люминесценция).

Автор умело использует метод ИК-спектроскопии: установлено, что замещенные бензойные и фталамовая кислоты координируются с ионами лантаноидов бидентатно через карбоксильную группу, пиридиндикарбоновые кислоты координируется бидентатно по двум атомам кислорода разных карбоксильных групп.

При исследовании спектров координационных соединений Gd^{3+} , произведен их подробный анализ, в результате которого определены эффективные магнитные моменты, анализ которых позволяет предположить образование полиядерных комплексов.

Методом термогравиметрического анализа установлена термостабильность полученных соединений: выявлено, что окси- и алкоксибензоаты лантаноидов термостабильны до 250 °С, комплексы с пиридин- и пиридиндикарбоновыми кислотами - до 320 °С, алкилбензоаты лантаноидов показали наибольшую устойчивость (до 380-400 °С). Важно подчеркнуть, что термостабильность алкилбензоатов, полученных автором, существенно выше большинства известных координационных соединений РЗЭ.

Интересными являются результаты, полученные автором при исследовании люминесцентных свойств координационных соединений.

Из спектров фосфоресценции комплексов гадолиния(III) определены энергии возбужденных триплетных состояний анионов лигандов. Показано, что введение электроннодонорного заместителя в молекулу лиганда приводит к повышению энергии его триплетного уровня и к увеличению интенсивности люминесценции комплексных соединений с тербием(III). Введение электроноакцепторного заместителя - к уменьшению энергии

триплетного уровня лиганда и снижению интенсивности люминесценции комплексных соединений с тербием(III). Этот результат наглядно показывает, что варьируя заместители в лиганде можно управлять оптическими свойствами материалов.

Еще один важный результат заключается в следующем: установлено, что безводные комплексные соединения тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами, полученные электрохимическим методом в неводных средах, люминесцируют в 1,5-2,0 раза интенсивнее, чем соответствующие комплексные соединения, полученные химическим путём и содержащие молекулы воды во внутренней координационной сфере.

Научная новизна исследования заключается в том, что автором впервые электрохимическим методом получены более 50 безводных комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с различными ароматическими карбоновыми кислотами.

Выявлены преимущества электрохимического синтеза при получении люминесцирующих комплексных соединений.

Определены значения энергии возбужденного триплетного состояния лигандов и установлены закономерности влияния заместителей лигандов на интенсивность люминесценции комплексных соединений тербия(III).

Практическая значимость диссертационной работы заключается в расширении круга люминесцирующих координационных соединений тербия(III), которые могут быть использованы в качестве эмиттеров излучающих слоев при изготовлении электролюминесцентных устройств.

Обоснованность и достоверность результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается согласованностью полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов, грамотной обработкой и анализом результатов.

Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях; по материалам диссертации опубликованы 7 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; обзор в книге «Handbook of Ecomaterials», Springer 2019; патент на изобретение.

Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Диссертантом определены энергии триплетных уровней лигандов и проведена сравнительная оценка интенсивности люминесценции комплексов тербия. Встает закономерный вопрос: какова будет люминесценция соединений других РЗЭ с этими лигандами, например аналогичных комплексов европия?
2. Безусловно, желательно было бы более полно представить данные по спектрам возбуждения люминесценции и кинетики люминесценции. Особый интерес представляет сравнение данных характеристик у гидратов и аналогичных безводных комплексов тербия, полученных электрохимически.
3. Следовало бы также более детально исследовать процессы происходящие при проведении термогравиметрического анализа.
4. На наш взгляд, объем части литературного обзора, касающейся люминесценции комплексов РЗЭ несколько избыточен.

В целом работа хорошо оформлена, однако, к сожалению, в работе имеются досадные ошибки, опечатки, неудачные выражения. Например, стр.138, рис.48, "...фосфорисценции..."; стр.144, рис.49, "...сравнение спектров..."; автореферат: стр.10, "...высокой вероятности зеленой люминесценции..."; стр.16, "...область термостабильности...".

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы и не затрагивают ее выводов. В целом, диссертация М.А. Назаренко является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача в области синтеза и исследования комплексных

соединений тербия(III) как эмиттеров для электролюминесцентных устройств.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Назаренко Максим Андреевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу М.А. Назаренко утвержден на семинаре лаборатории светотрансформирующих материалов 22 января 2021 г., протокол № 1.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории светотрансформирующих материалов,
доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

Калиновская Ирина Васильевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159
тел.8(4232)215338
e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Подпись д.х.н. Калиновской И.В. заверяю

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН д.х.н.

22.01.2021 г.



Маринин Д.В.