

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лунёва Алексея Михайловича «Металл-органические каркасные полимеры на основе азолкарбоксилатов лантаноидов: синтез, структура, люминесцентные и сенсорные свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «неорганическая химия»

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют новый класс гибридных неорганических-органических материалов, демонстрирующих высокую сорбционную ёмкость по отношению к субстратам различной природы. Полезные свойства таких материалов можно целенаправленно изменять в широком диапазоне путём изменения топологии и пористости решётки, дефектности, природы металлоцентра и органических линкеров. Люминесцентные пористые МОКП могут использоваться как сенсоры на различные ионы и малые молекул.

Металл-органические координационные полимеры на основе лантанидов широко изучаются благодаря их замечательной люминесценции, обусловленной эмиссией металлических центров, в то время как органические лиганды и гостевые молекулы с сопряженными π -системами выступают как фотосенсибилизаторы. МОКП на основе Ln(III) также характеризуются более высокой термической и гидролитической стабильностью по сравнению с более распространёнными каркасами на основе двухвалентных катионов переходных металлов, что делает их пригодными для применения в сенсорных устройствах, излучателях света и биовизуализации. Для направленного синтеза таких МОКП наиболее эффективно применение ароматических поликарбоновых кислот, при этом производные гетероароматических циклов выгодно отличаются от традиционно используемых производных бензола, т. к. в них минимизировано количество C–H связей, тушащих люминесценцию, а наличие гетероатомов стабилизирует кристаллическую структуру благодаря их участию в связывании с катионами металла.

Представленная диссертационная работа Лунёва А.М. посвящена синтезу, изучению кристаллической структуры и люминесцентных свойств новых МОКП на основе азолкарбоксилатов лантаноидов, и изучение возможности их применения в качестве сенсорных материалов детектирования воды и неорганических ионов. В работе были синтезированы и использованы в качестве лигандов для получения комплексов лантаноидов би- и трикарбоновые кислоты – производные пиразола и триазола. Получено 63 новых моно- и гетерометаллических лантаноидсодержащих МОКП, детально изучены их люминесцентные свойства. Для 10 соединений методом РСА была установлена их кристаллическая структура. Продемонстрирована возможность использования некоторых из полученных соединений в качестве сенсоров на присутствие H_2O в D_2O и ионов Zn(II).

По материалу, изложенному в тексте автореферата, возникли следующие вопросы и комментарии:

1. При описании строения полученных соединений не всегда чётко обозначено координационное число иона лантаноида, не указан тип координационного полиэдра.
2. Остался открытым вопрос, для всех ли полученных гетерометаллических соединений

проводился анализ на содержание лантаноидов, и соответствуют ли полученные значения исходным пропорциям.

3. Может ли неоднородность люминесценции гетерометаллических образцов, продемонстрированная на рис. 5 автореферата, быть обусловленной неравномерным распределением соотношения катионов лантаноидов по образцу? Проводился ли анализ на содержание лантаноидов в механически разделённых образцах, демонстрирующих различный цвет люминесценции?

4. Не до конца ясно, что происходит при дегидратации образцов. Удаляется ли только гостевые молекулы воды, или же удаётся избавиться и от координированных к катионам лантаноидов? Что при этом происходит со структурой каркаса? Проводился ли анализ дифрактограмм, полученных с порошковых образцов до и после дегидратации?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация и автореферат отвечают требованиям, установленным Московским государственными университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. – «неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно положениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Лунёв Алексей Михайлович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «неорганическая химия».

06 декабря 2022 г.

Самсоненко Денис Геннадьевич

Кандидат химических наук по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия

Старший научных сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров

Электронный адрес: denis@niic.nsc.ru

Телефон: +7 913 484 0257

Федин Владимир Петрович

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия

Заведующий отделом химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений

Профессор по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия

Член-корреспондент РАН

Электронный адрес: cluster@niic.nsc.ru

Телефон: +7 913 935 0320

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН» (ИНХ СО РАН)

Адрес: 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, д. 3

Телефон: +7 383 3309490. Электронный адрес: niic@niic.nsc.ru

Web-site: www.niic.nsc.ru



Самсоненко Д.Г., Федин В.П.
Секретарь ИНХ СО РАН
06 12 2022г.