

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Лунёва Алексея Михайловича
на тему: «Металл-органические каркасные полимеры на основе
азолкарбоксилатов лантаноидов: синтез, структура, люминесцентные и
сенсорные свойства»
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационное исследование Лунёва А. М. посвящено синтезу, исследованию строения и люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов с поликарбоксилатными лигандами на основе пиразола и 1,2,3-триазола. Особое внимание в работе уделено исследованию люминесцентных свойств полученных координационных соединений и разработке сенсорных материалов на их основе.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена большим интересом, проявляемым в последние годы к изучению металл-органических каркасных соединений (МОКП) лантаноидов, что обусловлено их уникальными люминесцентными свойствами. Актуальным с фундаментальной точки зрения и потенциально ценным с прикладной является развитие представлений о возможностях целенаправленного дизайна металл-органических каркасных соединений (МОКП) путем варьирования природы органических линкеров, связывающих ионы металла в координационные полимеры различной архитектуры. Для этого Лунёвым А.М. в ходе выполнения диссертационной работы было предложено использовать поликарбоксилатные лиганды на основе азот-содержащих гетероциклических соединений, таких как пиразол и 1,2,3-триазол, в качестве альтернативы широко используемым ранее поликарбоксилатным лигандам на основе замещенных ароматических углеводородов (бензола, нафталина и т.д.). Выбор азотсодержащих гетероциклов для синтеза соответствующих поликарбоновых кислот и комплексов лантаноидов на их основе

представляется абсолютно обоснованным, поскольку наличие атомов азота, способных координироваться на ионы Ln(III) наряду с атомами кислорода карбоксилатных групп, позволяет ожидать образование новых типов архитектуры образующихся МОКП. Еще одним преимуществом использования поликарбоксилатных лигандов на основе азотсодержащих гетероциклов является уменьшение количества СН-связей в каркасе лиганда, наличие которых зачастую приводит к тушению металлцентрированной люминесценции.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов и выводов. Также в тексте диссертации присутствует список цитируемой литературы и приложение, содержащее детали рентгеноструктурных экспериментов, описание ИК-спектров и т.д.

Литературный обзор построен достаточно логично и охватывает три основных аспекта. Во-первых, приводится краткое описание особенностей металлцентрированной люминесценции собственно ионов Ln(III) в их комплексных соединениях. Во-вторых, дается краткий обзор по известным карбоксилатным комплексам лантаноидов с различными азолкарбоновыми кислотами. В третьей части литературного обзора приводится классификация и краткое описание сенсорных люминесцентных материалов. В целом, несмотря на свою краткость, литературный обзор позволяет в полной мере ознакомиться с современным состоянием исследований в данных областях и сопоставить результаты, представленные в работе, с полученными ранее.

Обсуждение результатов также логически поделено на четыре раздела в соответствии с тематикой описываемых исследований.

Первый раздел посвящен оптимизации методик синтеза ранее известных органических соединений, а также разработке методов синтеза новых поликарбоновых кислот. В этой части исследований диссертантом был успешно осуществлен синтез нового соединения – 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты. Последующие три раздела посвящены

описанию синтеза, строения и люминесцентных свойств серий комплексов лантаноидов с [1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой, [1*H*]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой и 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотами соответственно. Была наглядно продемонстрирована эффективность гидротермального метода синтеза для получения МОКП на основе карбоксилатов лантаноидов. При анализе кристаллического строения полученных координационных соединений было выявлено влияние ионного радиуса центрального иона металла на возможность образования кристаллических структур различного типа.

Среди несомненных достоинств работы хотелось бы отметить разработку эффективных сенсоров на основе смешанно-металльных комплексов Eu/Tb, содержащих 1*H*-триазол-4,5-дикарбоновую и 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновую кислоты для определения воды, позволяющих определять наличие следовых количеств H₂O в органических растворителях и в том числе в D₂O! Также было показано, что гетеролигандный смешанно-металльный комплекс $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ является эффективным и селективным сенсором на ионы Zn²⁺ в водных растворах в широком диапазоне концентраций 0.65–10 мМ.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов, включая монокристалльный рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ. Высокая реакционная способность исследуемых диссертантом комплексов, тщательность выполнения эксперимента, особенно синтеза, характеризуют диссертанта как высококвалифицированного экспериментатора.

Представленная работа является серьезным, современным и аргументированным исследованием. Текст диссертации и автореферата хорошо продуман и ясно и логично изложен. Однако следует отметить некоторые замечания:

1) Введение, обзор литературы, обсуждение и выводы – есть несколько некорректных фраз, которые стоит исправить.

2) В экспериментальной части приведены методики синтеза ранее известных органических соединений, что, на мой взгляд, излишне. Достаточно было бы привести ссылку на их синтез. Более того, это вводит читателя в заблуждение касательно того, какие из описываемых органических соединений являются новыми, а какие синтезированы впервые в ходе выполнения данной диссертационной работы.

3) Для описываемых органических соединений отсутствует расшифровка сигналов в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах, отсутствуют данные элементного анализа.

4) Касательно синтеза лантаноид-содержащих комплексов: приведены только описание общих методик синтеза, при этом отсутствуют важные экспериментальные данные – не указаны выходы образующихся комплексных соединений, нет данных элементного анализа для полученных образцов.

5) Аналогично, как и в экспериментальной части, в обсуждении результатов приводится излишне подробное описание синтетических методик ранее известных органических соединений на основе пиразола и триазола, в том числе и коммерчески доступных, например, 3,5-диметилпиразола.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Публикации Лунёва А. М. по материалам работы и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации. 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» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении

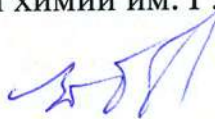
ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа
ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН»

ЛЮБОВ Дмитрий Михайлович



14.12.2022

Контактные данные:

тел.: 7(920)2994927, e-mail: luboffdm@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация: 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Лаборатория металлокомплексного катализа
Тел.: +7 (831) 462-7709; e-mail: office@iomc.ras.ru

Подпись старшего научного сотрудника лаборатории МКК ИМХ РАН
Д.М. Любова удостоверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



К.Г. Шальнова