

## ОТЗЫВ

**официального оппонента о диссертации 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»**

Создание сенсорных материалов на основе металл-органических каркасных полимеров (МОКП) для детектирования малых молекул и неорганических ионов является важной научной задачей. В МОКП можно создать поры необходимого размера для решения проблемы регенерации и увеличить селективность сенсоров. Ароматические поликарбоновые кислоты являются перспективными для направленного синтеза лантаноид-содержащих МОКП. Они выгодно отличаются от производных бензола т.к. в них минимальное число связей С–Н, тушащих люминесценцию. Кроме того, наличие атомов азота стабилизирует структуру. Однако, азолкарбоксилаты недостаточно изучены по сравнению с гомоароматическими карбоксилатами. Создание ратиометрических сенсорных материалов, в которых аналитическим сигналом выступает соотношение интенсивностей люминесценции двух полос от различных ионов  $Ln^{3+}$  представляют особый интерес. Особенностью таких материалов является наглядность сенсорного отклика и относительная простота создания датчика. Целью настоящего исследования является синтез, изучение строения и люминесцентных свойств новых азолкарбоксилатов лантаноидов со структурой МОКП и оценка их применения в качестве ратиометрических сенсорных материалов для детектирования воды и неорганических ионов.

В работе методами гидротермального и сольвотермального синтезировано 63 новых комплексов азолкарбоновых кислот с одним или двумя редкоземельными катионами. Полученные фазы исследованы методами рентгеновской дифракции и спектроскопическими методами. Для некоторых комплексов получены монокристаллы, и по монокристалльным данным расшифрованы структуры. Изучены люминесцентные свойства синтезированных фаз. Показано, что

люминесцентные свойства смешанно-металлических азолкарбоксилатов зависят от комбинации и содержания лантаноидов. Установлено, что замещение активного иона на гадолиний подавляет концентрационное тушение. В комплексах с  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  обнаружен перенос энергии с  $Tb^{3+}$  на  $Eu^{3+}$ . В работе установлено, что соединения  $\{[(Eu_{0.05}Tb_{0.95})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$  и  $\{[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$  обладают линейным ратиометрическим откликом на содержание  $H_2O$  в  $D_2O$ . Определены факторы, влияющие на возникновение сенсорного отклика энергии триплетного уровня лиганда и влияние на передачу энергии  $Tb \rightarrow Eu$  при сорбции ионов  $Zn^{2+}$  сенсорным материалом.

Научная новизна диссертационной работы состоит в получении и комплексном исследовании 63 новых комплексов азолкарбоновых кислот с одним или двумя редкоземельными катионами и тестировании полученных фаз на предмет их использования в качестве сенсорных материалов.

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 140 страницах печатного текста, содержит 89 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 150 ссылок.

В обзоре литературы приводятся необходимые данные о люминесценции комплексов лантаноидов их строении и свойствах, комплексов с анионами азолкарбоновых кислот, а также основные типы люминесцентных сенсорных материалов на их основе. Литературный обзор содержит основные сведения о состоянии исследований в данной области на сегодняшний день. В экспериментальной части и обсуждении результатов описаны методы исследования и приведены основные экспериментальные результаты.

Работа Лунёва А. М. имеет практическое значение. Разработаны методы синтеза нового лиганда и новых координационных соединений лантаноидов со структурой МОКП, перспективных для применения в качестве сенсорных материалов. Предложены новые материалы для детектирования воды и  $D_2O$  в апротонных органических растворителях, а также катионов  $Zn^{2+}$  в воде. Данные по кристаллическим структурам вошли в Кембриджский структурный банк данных (CCDB). Полученные люминесцентные характеристики могут быть использованы как справочные данные.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Выводы работы обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать ряд замечаний.

1. На стр.10 приведена таблица 1 с обобщающими данными по люминесценции разных редкоземельных катионов. Однако в таблице не приведены литературные источники, за исключением данных по временам жизни. На рис. 1 приведены спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , но не указано для каких соединений и отсутствуют литературные источники.
2. В работе получено достаточно большое число спектров люминесценции катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако, эти спектры недостаточно подробно описаны. В многих соединениях присутствует переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , например, рис. 28, стр. 50; рис. 50, стр. 86). По переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  можно проанализировать число позиций европия в соединении и их изменение при замещении европия на другие РЗЭ. В работе такие данные отсутствуют.
3. В работе для некоторых соединений выращены монокристаллы. Однако, в диссертации отсутствуют данные о размерах и цвете монокристаллов.
4. В работе предлагается сенсорный материал для определения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в водных растворах. Из текста работы не понятно почему выбран катион цинка, а не какой-то другой.
5. Есть ряд замечаний по оформлению. Например, на рис. 33 (стр. 67) приведена проекция структура, но на рисунке отсутствуют обозначения атомов. Очень многие рентгенограммы приведены с заниженной интенсивностью, что не позволяет оценить наличие примесных фаз. Выбранный размер шрифтов на рисунках очень мелкий, особенно в автореферате.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

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:**

доктор химических наук,  
профессор кафедры химической технологии и новых материалов.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Лазорьяк Богдан Иосипович



Дата

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Лазорьяка Б.И. удостоверяю:

4

Ларионова Н.С.

