

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Лунёва Алексея Михайловича  
«МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ  
АЗОЛКАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация Лунёва Алексея Михайловича посвящена решению актуальной проблемы – синтезу, изучению строения и люминесцентных свойств новых азолкарбоксилатов лантаноидов со структурой металл-органических каркасных полимеров (МОКП). Привлекательность такого рода соединений определяется возможностью их применения в качестве ратиометрических сенсорных материалов для детектирования воды и неорганических ионов. Таким образом, определение условий образования комплексных соединений лантаноидов с азолкарбоксилатными лигандами, выделение индивидуальных координационных соединений (включая смешаннометаллические), определение их строения и свойств является **актуальной задачей**.

Диссертация 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.

Во **Введении** диссертант обосновывает актуальность поставленной в диссертации задачи исследования, формулирует цель работы и задачи исследования.

В **Обзоре литературы** обобщены и интерпретированы данные по люминесценции комплексов лантаноидов (включая смешаннометаллические), комплексным соединениям лантаноидов с азолкарбоновыми кислотами, различным типам сенсорного отклика в люминесцентных сенсорных материалах на основе комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ). Рассмотрены основные методы и подходы в исследовании строения и люминесцентных свойств координационных соединений на основе комплексов РЗЭ. На основании анализа литературных данных диссертант делает выводы о перспективности синтеза новых комплексных соединений РЗЭ с азолкарбоксилатными лигандами, включая смешаннометаллические, изучения их состава, строения, люминесцентных свойств и возможных областей применения.

В **Экспериментальной части** приведены характеристики исходных веществ и материалов, а также методы физико-химических исследований. Диссертант описывает методики синтеза нового органического соединения и комплексных соединений лантаноидов с ним и еще с двумя ранее полученными органическими лигандами. Рассмотрены также методики сенсорных измерений.

В **Обсуждении результатов** приведены и обсуждены методики синтеза азолкарбоновых кислот и комплексных соединений (в том числе смешаннометаллических) с 3,5-пиразолдикарбоновой кислотой ( $H_3Pz$ ), [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты ( $H_3TDA$ ) и 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты ( $H_3PzAc$ ), а также результаты исследований синтезированных веществ. Впервые были синтезированы 63 новых моно- и смешаннометаллических лантаноид-содержащих МОКП с данными лигандами. Для трёх органических соединений (одно в виде натриевой соли), и десяти металлокомплексов, выделенных в кристаллическом состоянии, рассмотрена кристаллическая и молекулярная структура (на основании данных рентгеноструктурного анализа). Кроме того, исходные органические соединения и полученные комплексы охарактеризованы спектральными (ИК,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР, растровая

электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией) и другими (РФА, термогравиметрия с дифференциальным термическим анализом и масс-спектрометрией отходящих газов) методами. Для полученных комплексных соединений выполнено исследование спектров фотолюминесценции и фотовозбуждения. Показана возможность применения люминесцентных свойств полученных соединений для детектирования воды в D<sub>2</sub>O и апротонных органических растворителях, а также для определения ионов Zn<sup>2+</sup> в водных растворах.

Использование современных физико-химических методов позволило диссертанту получить интересные и важные результаты. К числу их, в первую очередь, можно отнести следующие:

- показано, что структуры комплексов с азолкарбоновыми кислотами являются полимерными; большинство из них можно отнести к металл-органическим каркасным полимерам; в координации катионами РЗЭ принимают участие атомы азота гетероциклического фрагмента и атомы кислорода карбоксилатных групп;

- установлено, что комплексные соединения с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой имеют различные состав и строение в зависимости от катиона: комплекс тулия имеет состав  $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ , а комплекс тулия –  $\{[\text{Tm}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ; интересно, что атомы тербия наряду с органическим лигандом координируют разное число молекул воды (2 либо 3);

- обнаружено, что при проведении синтеза комплексных соединений с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой в смеси диметилформамид–вода происходит гидролиз диметилформамида под действием высокой температуры, что приводит к образованию соединений состава  $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{LnTDA}(\text{HCOO})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  как для индивидуальных РЗЭ, так и для их смесей; исследование люминесценции этих соединений в присутствии различных катионов показало отсутствие влияния на люминесценцию катионов ЦМ и ЦЗМ, а также Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, полное тушение люминесценции катионами Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, изменение цвета люминесценции с красного на зелёный в присутствии Zn<sup>2+</sup>;

- обнаружена возможность получения монокристаллов комплексных соединений с 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой  $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$  (Ln = Sm, Eu) и  $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  (Ln = Dy, Yb) при добавлении в реакционную смесь Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, который предположительно играет роль в образовании интермедиата, способствующего росту кристаллов;

- установлено, что люминесцентные свойства комплексов РЗЭ (в том числе смешаннометаллических) с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой и с 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой зависят от содержания в них воды.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

1. установление возможности использования различных азолкарбоновых кислот для получения комплексных соединений РЗЭ;
2. установление строения комплексных соединений;
3. исследованию люминесцентных свойств полученных моно- и смешаннометаллических соединений;
4. использование полученных комплексов в качестве сенсоров для детектирования воды в D<sub>2</sub>O и апротонных органических растворителях и для определения ионов Zn<sup>2+</sup> в водных растворах.

**Практическая значимость работы.** Диссертационная работа является научно-квалификационным исследованием, в котором решена актуальная проблема по получению

координационных соединений РЗЭ с азолкарбоновыми кислотами со структурой МОКП, перспективных для различных практических применений, в частности создания люминесцентных сенсоров. Предложены новые материалы для детектирования воды в апротонных органических растворителях и  $D_2O$ , а также катионов  $Zn^{2+}$  в воде. Разработанный алгоритм выявления факторов, вызывающих ратиометрический сенсорный отклик, основанный на комплексном применении спектроскопических, аналитических и кинетических методов, может быть использован для изучения новых материалов. Разработаны подходы для формирования чувствительных сенсорных материалов с ратиометрическим откликом на аналиты, содержащие ОН-связи и на катионы металлов. Изученные кристаллические структуры депонированы в Кембриджском структурном банке данных (CCDB); определённые в работе люминесцентные характеристики (спектры возбуждения и эмиссии, времена жизни возбуждённых состояний) могут быть использованы как справочные данные.

Полученные результаты следует рекомендовать для использования в МГУ имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, РХТУ имени Д.И. Менделеева, ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, а также в аналитических лабораториях.

Следует отметить большой объём выполненной работы, широкий набор физико-химических методов исследования, высокое качество подготовки и изложения материала. Можно отметить небольшие недостатки:

- Отсутствуют данные химического анализа полученных соединений и отнесение полос в ИК-спектрах.
- Содержание воды и распределение её молекул между внутренней и внешней сферой в соединениях, для которых не выполнялся рентгеноструктурный анализ, требует подтверждения.
- Факт получения комплексов  $\{[Eu_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$  и  $\{[Tb_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$  аргументируется сравнением данных порошковой рентгеновской дифракции при сравнении с теоретическими дифрактограммами из литературы (рисунок 22). Однако дифрактограммы на данном рисунке существенно различаются. Структурные различия, возможно, отражаются в неоднородности люминесценции смешаннометаллического образца.
- Рентгенограммы соединений  $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$ ) и  $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$  требуют более подробного обсуждения, так как для них также наблюдаются некоторые различия.
- Показано, что при термическом разложении комплексных соединений выделяются вода и диоксид углерода. Однако ничего не говорится, что происходит с азотом, входящим в состав лигандов. Отмечено, что в результате разложения образуется соответствующий оксид РЗЭ. Желательно подтвердить это данными РФА, тем более что в случае  $\{[Eu(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ , например, предположено образование в качестве конечного продукта разложения карбоната европия.
- Предположено, что  $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$  проявляет сенсорные свойства относительно катионов цинка благодаря образованию  $\{[Zn(NO_3)(H_2O)_5][Eu_{0.1}Tb_{0.9}(TDA)(HCOO)]\}_n$ . Формирование катиона именно такого состава требует доказательств.

Однако отмеченные недостатки носят частный характер и не снижают важности и высокого уровня работы, а также не влияют на ее основные выводы.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в научных журналах, индексируемых в международных базах данных, и прошли апробацию

на конференциях. Текст автореферата полностью отражает содержание опубликованных работ и самой диссертации.

Таким образом, результаты диссертационной работы Лунёва Алексея Михайловича формируют стратегию поиска комплексообразователей и лигандов для получения комплексных соединений с заданными свойствами. Применяемые методы исследования обеспечивают **достоверность** получаемых результатов. Выполненные эксперименты могут использоваться для обоснования методов синтеза координационных соединений РЗЭ с азолкарбонowymi кислотами, и тем самым способствовать решению проблемы получения новых материалов. В сочетании с актуальностью темы и значимостью добытых данных это дает набор качеств, необходимых для признания диссертации соответствующей установленным требованиям. В ней решены задачи, которые имеют существенное значение для неорганической химии. **Научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации, представляются **обоснованными** и отличающимися **высокой степенью новизны**.

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 учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена в соответствии с приложениями №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.

Профессор кафедры неорганической химии  
Института тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова  
РТУ МИРЭА,  
доктор химических наук  
(02.00.01 – неорганическая химия)

Савинкина  
Елена Владимировна

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "МИРЭА - Российский  
технологический университет" (РТУ МИРЭА),  
Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова  
119571 Москва, проспект Вернадского 86  
8(903)7762106  
e-mail: savinkina@mirea.ru

подпись г.х.н., проректор Савинкиной Е.В.  
Заверею  
Зам. первого проректора (Ю.А. Зимова)