

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на (о) диссертацию(и) на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Гребенюка Дмитрия Ильича**  
**на тему: «Координационные полимеры и полиядерные комплексы на**  
**основе алифатических карбоксилатов РЗЭ»**  
**по специальности 1.4.1 — «Неорганическая химия»**

Последние два десятилетия отмечены значительным ростом использования редкоземельных элементов (РЗЭ), в новых технологиях практически во всех секторах экономики. Люминесцентные материалы на основе РЗЭ становятся незаменимыми в целом ряде областей, включая люминофоры для освещения и дисплеев, чернила и метки для защиты документов и ценных бумаг, лазеры, оптические волокна, фотокатализ. Примерно 85% мирового производства РЗЭ используется при производстве стекла и в качестве катализаторов. Однако их использование в производстве и особенно люминофоров для различных люминесцентных устройств, применение в фотоэлектрических устройствах, в приготовлении светоизлучающих материалов для флуоресцентного биоимаджинга, создания аналитических зондов и других биомедицинских приложений более важно, так как в этом случае их нельзя заменить никакими другими металлами в силу специфических свойств соединений РЗЭ. Недавние результаты в изучении молекулярных магнитов и моноядерных магнитоактивных комплексов РЗЭ, использование металлоорганических производных РЗЭ в качестве кубитов также представляют многообещающие области для использования особых свойства ионов РЗЭ.

Перспективными с точки зрения создания материалов нового типа являются металло-органические координационные полимеры (МОКП) и металло-органические каркасы (MOF). MOF и МОКП представляют собой очень важный класс мультифункциональных гибридных материалов из-за сочетания преимуществ входящих в их состав органических линкеров и ионов

металлов, а также из-за варьируемой пористости (MOF) и возможности изменения функциональных свойств в широком диапазоне. Комбинация люминесцентных свойств ионов лантанидов совместно с уникальными свойствами MOF и МОКП обеспечивает уникальную возможность дизайна новых люминесцентных материалов.

В частности, использование MOF на основе РЗЭ представляет интерес с точки зрения создания различных сенсоров и люминесцентных термометров. Использование изоструктурных MOF и/или МОКП позволяет реализовать допирование различных РЗЭ в заданных пропорциях для тонкой подстройки люминесцентных и магнитных свойств. С точки зрения дизайна ярко-люминесцирующих материалов, МОКП имеют ряд очевидных преимуществ, таких как уменьшение безызлучательной релаксации за счет уменьшения доли низкочастотных колебаний из-за жесткости структуры координационного полимера; возможности получения узлов МОКП, не содержащих молекул с ОН осцилляторами (вода, спирты и т.д.), тушащими люминесценцию. Очевидно, что успех направленного дизайна, в первую очередь, определяется выбором линкера, позволяющим осуществить сборку полимера и реализовать описанные выше преимущества и возможности МОКП.

**Поэтому выявление закономерностей формирования полимерных и полиядерных алифатических карбоксилатов РЗЭ и факторов, определяющих строение их металл-кислородного остова и супрамолекулярную организацию, является научно значимой и актуальной задачей.**

*Несмотря на то, что выбранные конкретные объекты исследования носят, скорее, модельный характер (трудно представить получение на их основе реальных материалов), предложенный арсенал подходов к исследованию строения и несомненно удачная его апробация, является весьма актуальными с точки зрения развития методов исследования координационных соединений.*

Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого набора современных методов, включающих рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, полное рентгеновское рассеяние с анализом функции парного распределения; в том числе *in situ*; термогравиметрический анализ (в том числе с масс-спектрометрией отходящих газов), элементный анализ (CHN), растровая электронная микроскопия с локальным рентгеноспектральным микроанализом, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения; фотолюминесцентная спектроскопия, исследования магнитных свойств, квантовохимические расчеты.

При этом новизна работы не ограничивается тем фактом, что были синтезированы 69 новых РЗЭ-содержащих координационных полимеров и полиядерных комплексов и установлены 27 кристаллических структур пивалатов и циклогексанкарбоксилатов РЗЭ. Очень важным аспектом работы является комплексный подход к изучению строения и предложенные неожиданные методики к доказательству строения, такие как ИК спектроскопия для изучения вариации строения в ряду  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_\infty$ , фотолюминесцентная спектроскопия для выявления строения смешанных  $[\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})]_\infty$ , полное рентгеновское рассеяние для эволюция структуры  $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_n]_\infty$  при переключении упаковки, квантово-химические расчеты для изучения устойчивости молекулярных комплексов  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$ .

С практической точки зрения полученные автором результаты могут быть востребованы для направленного дизайна новых материалов.

Диссертация построена классическим образом: ее основная часть состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и объемной главы, содержащей обсуждение полученных автором оригинальных результатов. Важно отметить, что смысловая часть диссертации полностью основана на работах автора, опубликованных в релевантных и высокорейтинговых периодических изданиях.

В литературном обзоре проанализированы наиболее распространённые структурные типы алифатических карбоксилатов РЗЭ. Описан принцип контролируемого гидролиза соединений РЗЭ в растворе, приводящего к образованию полиядерных комплексов. На примере терефталатов РЗЭ рассмотрены основные особенности строения трехмерных РЗЭ-содержащих координационных полимеров и подходы к управлению размерами пор.

Обсуждение результатов состоит из шести разделов, последовательно и весьма детально излагающих особенности синтеза и строения одномерных координационных полимеров с моноядерными строительными блоками  $[Ln(piv)_3]_{\infty}$ ,  $[Ln(piv)_3en]_{\infty}$ , с четырехъядерным строительным блоком  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_{\infty}$ , шестиядерных молекулярных комплексов  $[Ln_6(OH)_8(piv)_{10}(deta)_4]$  и  $[Ln_6(OH)_8O(piv)_8(deta)_4]$ , одномерных координационных полимеров с моноядерным строительным блоком  $[Ln(chc)_3(solv)_x]_{\infty}$ , металл-органического каркаса с биядерным строительным блоком  $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(bdc)_4(DMF)_2](H_2O)_2$ .

Из несомненных достоинств структуры и языка диссертации, не часто встречающихся в аналогичных работах, посвященных исследованию координационных соединений, следует выделить: чрезвычайную детальность и, вместе с тем, сжатость изложения результатов; очень удачную визуализацию полученных результатов, упрощающих их анализ и восприятие.

В результате проведенного анализа текста диссертации и публикаций Гребенюка Д.И. можно ответственно заявить, что цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута, а сопутствующие ей задачи выполнены. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными и базируются на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

Существенные замечания к работе отсутствуют, хотя имеется ряд вопросов:

1) Несмотря на то, что автором продемонстрирован потенциал использования полного рентгеновского рассеяния для изучения неупорядоченных материалов, при анализе строения одномерных координационных полимеров с моноядерными строительными блоками  $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_n$  данная методика почему-то не была использована. Применение ИК спектроскопии для детального исследования строения данного ряда соединений, как функции природы Ln является несомненным украшением работы, но совместное использование как ИК, так и полного рентгеновского рассеяния только бы усилило полученные выводы и могло послужить дополнительно верификацией обеих методик.

2) Также удивительно, что для указанного выше ряда одномерных координационных полимеров автор не изучил гетерометаллические комплексы, содержащие Eu и Tb.

3) Хотя автору в разделе 4.4, посвященном шестиядерным молекулярным комплексам  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8(\text{piv})_{10}(\text{deta})_4]$  и  $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$ , удалось на основе квантово-химического моделирования подтвердить влияние лантанидного сжатия на устойчивость того или иного кластера, все равно остается непонятным, почему наличие центрального атома кислорода, а следовательно, шести дополнительных взаимодействий в ряде случаев оказывается не стабилизирующим, а скорее дестабилизирующим фактором.

4) Раздел «результаты и выводы» в текущей версии содержит почти исключительно результаты, а вот выводов в нем явно не хватает.

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

Диссертация полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 — неорганическая химия в пунктах 2, 5 и 6, 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 Гребенюк Дмитрий Ильич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор кафедры физической химии

Химического факультета МГУ, профессор РАН

Лысенко Константин Александрович



«8» ноября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: 7(916)4756535, e-mail: klyssenko@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Подпись Лысенко К.А. удостоверяю:

декан Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

Академик РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич



8 ноября 2022 г.