

## ОТЗЫВ

Официального оппонента Уточниковой Валентины Владимировны  
на диссертационную работу Рогожина Антона Федоровича «Люминесцентные  
координационные полимеры лантаноидов и щелочных металлов с азотсодержащими  
мягкоосновными политопными лигандами», представленную на соискание ученой  
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - Химия  
элементоорганических соединений

Диссертационная работа А.Ф. Рогожина посвящена решению актуальной проблемы современной химии и материаловедения – разработке методов синтеза и всестороннему исследованию новых люминесцентных металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе ионов лантаноидов. Интерес к данным соединениям обусловлен их уникальными оптическими свойствами, что делает их чрезвычайно перспективными для создания широкого спектра функциональных материалов - высокочувствительных химических сенсоров, люминесцентных термометров, защитных меток для борьбы с фальсификацией, а также компонентов оптоэлектронных устройств, включая органические светоизлучающие диоды (OLED).

Ключевой задачей при дизайне таких материалов является выбор органического линкера. Этот линкер должен одновременно выполнять две важные функции: выступать в роли строительного блока, формирующего устойчивый металл-органический каркас, и служить эффективной «антенной» для сенсibilизации трудно достижимой прямым возбуждением люминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . В мировой литературе преобладают работы, посвященные использованию жестких кислородсодержащих лигандов, в первую очередь, производных поликарбоновых кислот. Напротив, применение мягкоосновных азотсодержащих политопных линкеров для создания люминесцентных Ln-МОКП практически не исследовано. При этом известно, что для молекулярных комплексов лантаноидов с монофункциональными аналогами (тиолатами) продемонстрирована высокая эффективность люминесценции, в том числе в ближнем ИК-диапазоне. Кроме того, крайне малочисленны и практически не изучены примеры устойчивых и люминесцирующих МОКП на основе двухвалентных лантаноидов ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ). Их f-d люминесценция, являющаяся разрешенной по четности и не требующая сенсibilизации, представляет значительный интерес, но получение таких соединений осложняется высокой склонностью двухвалентных ионов к окислению.

Таким образом, диссертационная работа Рогожина А.Ф., направленная на синтез новых мягкоосновных политопных лигандов, изучение их координационной химии и создание на их основе высокоэффективных люминесцентных материалов, является, несомненно, актуальной и обладает высокой научной значимостью, включая первые примеры устойчивых МОКП двухвалентных лантаноидов на основе цианидоборатного линкера.

Диссертация построена по классическому принципу и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 96 рисунков, 7 схем и 3 таблицы, что в полной мере отражает обширный экспериментальный материал. Список литературы включает 178

наименований российских и зарубежных работ, что свидетельствует о глубокой проработке темы. Автореферат и 6 публикаций в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, полностью и адекватно отражают основное содержание диссертации.

Во введении автор четко обосновывает актуальность выбранной темы, формулирует цель и конкретные задачи исследования, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой глубокий анализ современного состояния химии люминесцентных лантаноидсодержащих МОКП. Автор подробно и логично систематизирует данные по использованию различных типов политопных линкеров. В обзоре последовательно рассмотрены:

- Ln-МОКП на основе алифатических поликарбоновых кислот, где акцент сделан на их гибкости и роли в качестве структурных «спейсеров» в гетеролигандных системах.
- Ln-МОКП с ароматическими поликарбоновыми кислотами – наиболее многочисленный класс, для которого детально проанализирована взаимосвязь между строением линкера, его топологией, энергией триплетного уровня и эффективностью сенсбилизации ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Дополнительно выделены стратегии модификации лигандов и примеры практического применения таких материалов.
- Ln-МОКП на основе азотсодержащих гетероциклов, а также примеры таких соединений с имидазолом и смешанными N,O-лигандами.
- Ln-МОКП, построенные с использованием цианидометаллатных комплексов в качестве линкеров, демонстрирующие большое структурное разнообразие.
- Отдельная глава, посвященная редко встречающимся в литературе Ln-МОКП с ионами двухвалентных лантаноидов ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ), где внимание также уделено особенностям их f-d люминесценции.

На основе проведенного анализа автор убедительно демонстрирует существование пробелов в знаниях, в частности, отсутствие систематических исследований мягкоосновных политопных лигандов и крайне ограниченное число примеров устойчивых люминесцентных МОКП двухвалентных лантаноидов, что логично обосновывает выбор направления собственного исследования и подчеркивает его новизну.

**Вторая глава** является центральной и содержит наиболее важные экспериментальные данные, отличающиеся несомненной научной новизной. Логика изложения материала построена хорошо и отражает ход исследования: от целенаправленного синтеза новых лигандов к изучению их координационной химии с ионами щелочных металлов (как модельным системам для оценки лиганд-центрированных свойств и способности к образованию координационных полимеров) и, наконец, к получению и всестороннему исследованию целевых Ln-МОКП.

Синтез лигандов: автором разработаны и успешно применены методики синтеза одиннадцати новых полициклических соединений  $\text{H}_2\text{L}^2\text{-H}_2\text{L}^{12}$ , содержащих тиазольные, оксазольные или имидазольные фрагменты с тио- или оксо- функциональными группами. Строение всех соединений надежно доказано комплексом физико-химических методов, включая РСА для одного из представителей.

Изучено взаимодействие полученных лигандов с амидами лития и натрия. Установлено, что тип образующихся продуктов – от молекулярных комплексов до 1D и 2D МОКП – определяется симметрией лиганда и типом растворителя. Экспериментально определены энергии триплетных уровней для большинства дианионных лигандов на основе низкотемпературных спектров фосфоресценции их динатриевых солей для прогнозирования способности этих лигандов sensibilizировать люминесценцию различных ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Также обнаружено интересное явление фосфоресценции при комнатной температуре для некоторых МОКП.

Показано, что лиганды  $\text{H}_2\text{L}^5$  и  $\text{H}_2\text{L}^6$  образуют кристаллические соединения с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . В зависимости от природы лантаноида и условий синтеза выделены и структурно охарактеризованы ионные комплексы, биядерные комплексы, 1D и 2D МОКП. Впервые продемонстрировано, что мягкие азотсодержащие лиганды способны эффективно sensibilizировать металл-центрированную люминесценцию  $\text{Ln}^{3+}$ , в том числе в ближней ИК-области для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

Безусловным украшением и наиболее значимым результатом работы является синтез первых трехмерных пористых МОКП на основе двухвалентных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  с тетрацианидоборатным линкером  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ . Координационный полимер  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  обладает уникальной, нехарактерной для производных  $\text{Eu}(\text{II})$ , устойчивостью к кислороду и влаге воздуха, что подтверждено данными РФА и ИК-спектроскопии. Соединение  $\text{Eu}(\text{II})$  проявляет яркую красную f-d люминесценцию с квантовым выходом 80%. Обнаружен и детально исследован эффект термохромизма люминесценции в широком диапазоне температур (77-500 К), связанный с изменением геометрии координационного узла и степени ковалентности связи  $\text{Eu}-\text{N}$ . Высокая абсолютная температурная чувствительность ( $5,65 \text{ см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) позволяет рассматривать этот материал как перспективный люминесцентный термометр, существенно превосходящий аналоги по рабочему диапазону температур.

В экспериментальной части подробно и аккуратно описаны методики синтеза всех полученных соединений, а также условия проведения физико-химических исследований, что полностью обеспечивает воспроизводимость результатов.

Сформулированные в заключении выводы в полной мере соответствуют поставленным задачам и логично вытекают из содержания работы.

Все выводы и положения, выносимые на защиту, строго обоснованы и опираются на результаты, полученные с использованием современного комплекса физико-химических методов анализа: рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов и порошков, многомерной ЯМР-спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа, термогравиметрии, а также стационарной и времяразрешенной фотолюминесцентной спектроскопии в широком диапазоне температур. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений.

По работе имеется ряд замечаний.

1. Автор утверждает, что для sensibilizации люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\{[\text{YbL}^{5}_{1.5}(\text{DMSO})_3] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$  «реализуется альтернативный нерезонансный механизм, исключаяющий участие триплетного уровня лиганда», и ссылается на роль окислительно-восстановительного потенциала  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$  и состояния LMCT. Хотя такой механизм действительно возможен и обсуждается в работах научного руководителя,

на которые автор ссылается, в тексте диссертации он не подтвержден никакими экспериментальными данными. Не приведены спектры возбуждения, которые могли бы выявить наличие широких полос переноса заряда, отсутствуют электрохимические данные или расчеты, подтверждающие низкое положение LMCT-состояния. Утверждение остается на уровне предположения.

2. При обсуждении отсутствия эмиссии  $Tb^{3+}$  при комнатной температуре автор упоминает «тушение, вызванное колебаниями связей C-N в DMSO или лиганде». Это опять же предположение, ничем не подтвержденное. Кроме того люминесценция тербия мало подвержена тушению за счет C-N колебаний в силу большого энергетического зазора. В любом случае, если делаются подобные предположения, необходимо предпринять попытку количественной оценки этого эффекта. Отсутствие такого анализа снижает глубину фотофизического исследования.

3. На стр. 70 автор объясняет использование динатриевых солей для определения энергии триплетного уровня сложностью получения структурно охарактеризованных производных гадолиния. Однако в работе успешно получены и структурно охарактеризованы комплексы  $Gd^{3+}$  (например,  $[Gd(DMSO)_8][L5]_{1.5}$ ,  $[Gd_2L6_3(DMSO)_{10}]$ ). Было бы логично и более корректно определить энергию T1-уровня именно по фосфоресценции этих соединений, а также сравнить полученные данные.

4. В выводах и в тексте (стр. 103) соединение  $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$  предлагается в качестве потенциального материала для люминесцентного термометра. Приводятся значения абсолютной температурной чувствительности. Однако для люминесцентного термометра критически важны также воспроизводимость сигнала при циклировании температуры и стабильность в рабочих условиях. Автор демонстрирует отличную стабильность структуры при нагревании до  $400^\circ C$  без возбуждения, но не приводит данных о циклировании температуры и воспроизводимости люминесцентного отклика при многократных нагревах и охлаждениях в заявленном диапазоне 77-500 К. Без этих данных говорить о практическом применении как термометра преждевременно.

5. В тексте диссертации встречаются опечатки и несогласованности, которые несколько затрудняют чтение. Например, в подписи к Рис. 64 на стр. 75 указано «при 298 К», хотя по смыслу речь должна идти о 77 К, судя по тексту и сравнению с Рис. 63. В Главе 1.3 (стр. 30) в заголовке допущена опечатка: «гетероциклолов» вместо «гетероциклов». Такие моменты снижают общее впечатление от аккуратности работы.

Высказанные вопросы носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и не умаляют ее теоретического и экспериментального уровня.

Содержание диссертационной работы *соответствует специальности* 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в части направлений 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 2. «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», 7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

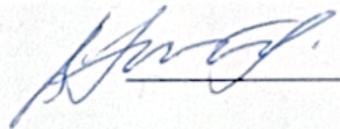
Таким образом, диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-11, 13-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 25.01.2024 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рогожин Антон Федорович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия,  
профессор факультета наук о материалах  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

13 февраля 2026

 Уточникова В.В.

Адрес:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова»

E-mail: [valentina@utochnikova.ru](mailto:valentina@utochnikova.ru)

Подпись В.В. Уточниковой заверяю



*(Рогожина В.П.)*

13 февраля 2026