

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Рогожина Антона Федоровича
«**Люминесцентные координационные полимеры лантаноидов и щелочных металлов с азотсодержащими мягкоосновными политопными лигандами**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Диссертационная работа Рогожина А.Ф. посвящена синтезу люминесцентных металлоорганических координационных полимеров (МОКП) на основе щелочных металлов и лантаноидов. Тематика МОКП, как известно, получила бурное развитие в начале двухтысячных годов, стремительно развившись в популярнейшую концепцию создания новых функциональных материалов, что однозначно свидетельствует об **актуальности** работы. МОКП являются одним из самых быстрорастущих классов материалов. На сегодняшний день известно более 100000 МОКП, отличающихся структурными единицами и функциональностью. Однако, несмотря на лавинообразный рост количества публикаций, данное научное направление нисколько не иссякает, напротив, проникая в другие отрасли знания и выходя за пределы научных лабораторий.

В обширном и постоянно растущем мире МОКП соискатель по определению не мог затеряться. Опыт и знания, приобретенные благодаря работе в секторе комплексов редкоземельных элементов под руководством М.Н. Бочкарева, а также научная среда, культивируемая в ИМХ РАН, предопределили собственную нишу развития внутри научного мейнстрима. В качестве объектов исследования диссертант весьма рационально и обоснованно обращается к РЗЭ. Лантаноидные МОКП являются наиболее яркими во всех смыслах представителями данного класса материалов. Именно через лантаноиды достигается оптическая функциональность МОКП, которая лежит в основе многих полезных приложений. С точки зрения фотофизических параметров люминесценции в видимой и БИК областях спектра лантаноидные МОКП находятся вне конкуренции. В то же время они наименее изучены по сравнению с каркасными структурами d-металлов. Вследствие этого формируется широкий простор для исследователей, на который, собственно, соискатель и выходит, имея в своем инвентаре все необходимое для прокладки дороги по которой пойдут следующие поколения покорителей новых научных территорий.

Здесь сразу же необходимо отметить, что в данной диссертации была проделана большая по объему синтетическая работа. Автор не стал идти по

проторенному пути применения поликарбоксилатных, фосфонатных пиридиновых, пиразольных лигандов или их смесей, предпочтя нетривиальный и оттого непростой подход с мягкоосновными азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Используя свою осведомленность о комплексах лантаноидов с мягкоосновными лигандами, Антон Федорович буквально поднял такой тип комплексов с молекулярного уровня до бесконечных периодических структур МОКП. Для этого было предпринято "отзеркаливание" монотопных лигандов на бензольном остове с получением политопных структурных блоков, пригодных для строительства МОКП. Эта блестящая находка автора предопределила достижимость поставленной цели. В работе было синтезировано 11 новых полициклических органических соединений, имеющих в своем составе по два тиазольных, оксазольных или имидазольных гетероцикла с тио- или оксо-функциональной группой, что подчеркивает **высокую степень научной новизны**. Полученные лиганды не только выступают политопными линкерами МО каркасов, но и являются подходящими антеннами, сенсibiliзирующими лантаноидное свечение. Далее соискателем были синтезированы координационные соединения щелочных металлов, и собраны МОКП лантаноидов, а также изучена их структура и люминесцентные свойства. В методологическом плане работа выполнена совершенно четко, понятно. Прослеживается четкая стратегия достижения научной цели. Автор планомерно, пошагово движется от лиганда к комплексу и далее к МОКП, попутно определяя структуру, регистрируя спектры фотолюминесценции, записывая кинетику затухания, изучая практически значимые свойства и выявляя закономерности "структура – свойство" в новых соединениях. Это, собственно, в хорошем стиле изложено в диссертационной работе и в полной мере соответствует паспорту специальности.

Автором вносится **существенный вклад** в химию элементоорганических соединений в целом и в направление МОКП в частности. Расширена библиотека текстов для лантаноидных МОКП, установлены значения триплетных уровней и успешно продемонстрирован потенциал впервые полученных лигандов для сборки люминесцентных МОКП.

К достоинствам работы стоит отнести то, что в ней впервые синтезированы 3D МОКП, содержащие в узлах ионы двухвалентных лантаноидов – европия(II) и иттербия(II). Стабилизация ионов РЗЭ в степени окисления +2, как известно, является весьма непростой задачей. Тем не менее, тетрацианидодоборатное окружение в составе МОКП позволяет это успешно реализовать. Более того, f-d люминесценция, присущая Eu(II), легла в основу интересного поведения – люминесцентного термохромизма. Эта, в

спектральном и структурном планах, красивая часть венчает диссертационную работу, подытоживая не просто фундаментальную важность, но и полезность полученных МОКП. Здесь речь идет о наличии яркой термически зависимой ФЛ у $\{Eu[V(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$, что позволяет рекомендовать его в качестве материала для изготовления люминесцентного термометра с абсолютной чувствительностью $5,65 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$ в диапазоне температур 77-500 К. В целом, полученный МОКП может рассматриваться как многопараметрический люминесцентный термометр благодаря зависимости времен жизни, интенсивности полос и полуширины на полувысоте от температуры в дополнение к отмеченному сдвигу спектральных полос. Поверх этого, синтезированный тетрацианидоборатный МОКП демонстрирует не только самый высокий квантовый выход ФЛ среди красных эмиттеров на основе Eu^{2+} , но и обладает устойчивостью на воздухе.

Перечисленные результаты не исчерпывают всех достижений автора, однако и их достаточно, чтобы оценить высокую **научную и практическую значимость** полученных результатов, вносящих существенный вклад в развитие химии элементоорганических соединений.

Подытоживая свой отзыв по этой, безусловно, интересной, во многом пионерской работе, отмечу, что автором получен достаточно широкий объем фундаментально важных и практически значимых результатов. Несмотря на сложность изученных систем, получена весьма убедительная и достоверная картина, обеспеченная качественно выполненным экспериментальным и теоретическим исследованием.

Работа практически лишена методических, экспериментальных и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по диссертации имеются некоторые вопросы и частные замечания:

1. В работе приводится синтез, строение и люминесцентные свойства 1D и 2D МОКП ряда трехвалентных лантаноидов. При этом, в приведенном ряду (Nd, Gd, Tb, Er, Yb) нет европия. Двухвалентный европий упоминается лишь в контексте 3D МОКП. Чем это можно объяснить?
2. На стр. 71 говорится о невозможности определения значения энергии триплетного уровня только для бистиазола L9 вследствие того, что динатриевое и дилитиевое его производные оказались нелюминесцентными. Хотя позднее в тексте сказано, что триплетные уровни определены для H2L1-H2L6, H2L8-H2L10. Чем обусловлено отсутствие значений триплетных уровней для лигандов 7, 11, 12?
3. При обсуждении эффективности зажигания люминесценции лантаноидов в диссертации, в том числе и в литобзоре, упоминается важность величины энергии триплетного уровня лиганда. На стр. 22 говорится об оптимальном энергетическом зазоре. Как оптимальность зазора

трактуются соискателем? Особенно с учетом того, что энергетический зазор между триплетным уровнем 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталиевой кислоты (dbpp) и резонансным уровнем Tb³⁺ составляет около 5300 см⁻¹ и 8500 см⁻¹ для Eu³⁺, что приводит к значениям квантового выхода 79 и 13% для Tb- и Eu-МОКП (стр. 28).

4. В работе приведен QY для {Eu[B(CN)₄]₂}_n и нет соответствующего значения для {Eu[B(CN)₄]₂·THF}_n.
5. Стр. 88. Требуется более подробное объяснение о низкоэнергетических состояниях LMCT, которые типичны для соединений со связями Yb-S, участвующими в альтернативном нерезонансном механизме, исключая задеиствование триплетного уровня лиганда и главной роли окислительно-восстановительного потенциала Yb³⁺/Yb²⁺ и возможности возбуждения вплоть до 550 нм.
6. Чем обусловлены высокие времена жизни фосфоресценции для лиганда 6 и столь короткое для лиганда 4 (речь идет о разнице более, чем на порядок в обе стороны)?

Менее значимые замечания приведены ниже в виде списка:

1. Не хватило картинку, обобщающей все полученные структуры. Это бы помогло облегчить сопоставление структур и дальнейшую навигацию по диссертации. Схемы синтеза соединений, разумеется, представлены в работе, в них имеются соответствующие обозначения. Формально, все лиганды представлены, однако, знакомство с ними растягивается с 56 по 60 страницу и чисто с точки зрения удобства восприятия материала было бы неплохо иметь одну картинку.
2. Данные по триплетным уровням, временам жизни и квантовым выходам неплохо было бы свести в одну общую таблицу.
3. Таблица 1 не упоминается в тексте. Вместо нее имеется две Таблицы 2.
4. На стр. 50 имеется отсылка на рисунок 2.32.
5. Рис. 81 подпись к панели б отсутствует

Отмечу, что данные замечания и недостатки не портят общее впечатление от обсуждаемой работы, а также не ставят под сомнение цель работы и положения, выносимые на защиту автором.

Доступное изложение определяют легкость восприятия материала. Использование комплекса физических методов исследования, современных экспериментальных подходов и грамотная интерпретация полученных данных обеспечивают их **достоверность**. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах из списка, рекомендуемого ВАК, среди которых ведущие профильные журналы, такие

как Chemistry of Materials, Dalton Trans., Inorg. Chem. и др.; а также прошли апробацию в виде докладов на десяти научных конференциях.

Диссертация Рогожина Антона Федоровича «Люминесцентные координационные полимеры лантаноидов и щелочных металлов с азотсодержащими мягкоосновными политопными лигандами» по своему объему, уровню проработанности, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности результатов, их практической и научной значимости является законченной научно-квалификационной работой, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, в текущей редакции, а ее автор, Рогожин Антон Федорович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук (специальность 02.00.01), доцент, старший научный сотрудник лаборатории физикохимии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Адрес места работы: 420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, дом 8.

13.02.2026

Заиров Рустэм Равилевич

Тел. +7(843)2739365
e-mail: rustem02@yandex.ru

