

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН Брылев К.А.



«10» февраля 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Работа посвящена актуальной проблеме современной химии – направленному синтезу новых люминесцентных металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе ионов лантаноидов. Разработка эффективных люминесцентных материалов на основе редкоземельных элементов является важной задачей для создания сенсоров, термометров, средств защиты от подделок и оптоэлектронных устройств. В представленной диссертации предпринята успешная попытка расширить круг используемых линкеров за счет азотсодержащих мягкоосновных политопных лигандов, что представляет значительный научный интерес. Все это, а также создание уникальных устойчивых МОКП на основе ионов Eu^{2+} , определяет **актуальность** выбранного направления исследований.

Структура работы является общепринятой – диссертационная работа состоит из введения, трех глав – литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также заключения, выводов, и списка литературы из 178 источников. Диссертация изложена на 154 страницах, включает 3 таблицы, 96 рисунков, 7 схем. **Автореферат и публикации в рецензируемых изданиях** в полной мере отражают содержание работы.

Во **Введении** сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, сформулирован

личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы, соответствии научной специальности.

В *первой главе* представлен детальный анализ современных достижений в области синтеза и применения люминесцентных металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе лантаноидов. Основное внимание уделено систематизации известных типов политопных органических линкеров, которые выступают одновременно в роли строительных блоков каркаса и «антенн» для сенсбилизации люминесценции ионов Ln^{3+} . Последовательно рассмотрены основные классы лигандов: алифатические и ароматические поликарбоновые кислоты, азотсодержащие гетероциклы (пиридины, имидазолы, бипиридины), цианидометаллатные анионы, а также отдельно выделены редкие МОКП на основе двухвалентных лантаноидов. Для каждого класса проанализированы ключевые представители, взаимосвязь между строением лиганда, топологией формируемого каркаса, механизмом переноса энергии и итоговыми фотофизическими свойствами материала. Особый акцент сделан на практическом потенциале таких материалов – их использовании в качестве люминесцентных сенсоров, термометров, средств защиты от подделок и компонентов оптоэлектронных устройств. Обзор выявляет существующий пробел в исследованиях, связанный с отсутствием изученных мягкоосновных политопных линкеров и крайне малым количеством примеров устойчивых и люминесцирующих МОКП двухвалентных лантаноидов, что и определяет *научную новизну* полученных результатов.

Во *второй главе* изложены оригинальные экспериментальные результаты, которые логически разделены на три блока. Первый блок посвящен разработке методов синтеза и полной характеристике новой серии полициклических мягкоосновных лигандов, содержащих тиазольные, оксазольные или имидазольные фрагменты с тио- или оксогруппами. Во втором блоке исследуется координационная химия этих лигандов в анионной форме со щелочными металлами (Li^+ , Na^+): установлено строение полученных молекулярных комплексов и МОКП, а также методом низкотемпературной спектроскопии определены энергии их триплетных уровней – ключевого параметра для прогнозирования сенсбилизующей способности. Третий блок охватывает синтез и изучение соединений с ионами лантаноидов. Показано, что лишь для двух наиболее симметричных лигандов 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-дитиона (H_2L^5) и 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитиона (H_2L^6) удастся получить координационные полимеры с Ln^{3+} , которые проявляют интенсивную металл-центрированную люминесценцию в видимой и

ближней ИК-областях. Несомненным украшением работы стал синтез первых трехмерных пористых МОКП на основе ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} с тетрацианидоборат-анионом, которые демонстрируют нехарактерную для соединений $\text{Eu}(\text{II})$ устойчивость к окислению и интенсивную термохромную люминесценцию. Все синтезированные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, элементный анализ и фотолюминесцентную спектроскопию с временным разрешением.

В *Экспериментальной части* перечислены использованные приборы и физико-химические методы исследования, а также приведены подробные методики синтеза органических лигандов и координационных соединений.

В *заключении* систематизированы основные результаты, после чего сформулированы *выводы* диссертационной работы.

Результаты работы *изложены* в шести публикациях в профильных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, а также индексируемых международными базами данных *Web of Science* и *Scopus*. Работа апробирована на 10 российских и международных конференциях.

К диссертационной работе имеется ряд *замечаний*:

1. По тексту работы используются два термина – координационный полимер (КП) и металл-органический координационный полимер (МОКП), причем иногда в одном предложении, как бы подразумевая различия между ними, например, в формулировке цели работы: «...синтез люминесцентных КП и МОКП лантаноидов и щелочных металлов...». Границу между КП и МОКП, действительно, можно провести, если к МОКП относить координационные полимеры исключительно с неорганическими линкерами. Тогда к ним бы относились описанные в диссертации КП с тетрацианидоборат-анионами, но и они в работе называются то МОКП, то КП.

2. Было бы интересно попытаться выяснить причины образования единственного продукта в реакции этилксантогената калия с 2,2',3,3',5,5',6,6'-октофтор-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамином (С. 57), в отличие от аналогичной реакции с участием 1,3-диамино-2,4,5,6-тетрафторбензола.

3. В работе не приведены квантовые выходы фотолюминесценции синтезированных МОКП, за исключением двух соединений Eu^{2+} с тетрацианидоборат-анионами.

4. В выводе 5 говорится о синтезе пористых 3D МОКП на основе Eu^{2+} и тетрацианидоборатного аниона. При этом сама пористость в работе не обсуждается и не

демонстрируется. При отсутствии экспериментальных данных можно было бы привести оценку текстурных характеристик, вычисленных из кристаллической структуры.

5. Имеется разночтение в наименованиях времен жизни фотолюминесценции. Например, таблица 2 имеет заголовок «Кинетические характеристики люминесценции», а таблица 3 – «Продолжительность флуоресценции и фосфоресценции кристаллов», хотя в них приведены аналогичные характеристики.

6. Температура плавления 1,2-диметоксиэтана равна 204 К, означает ли это, что спектры натриевых солей лигандов при 77 К снимались для замороженных растворов? В диссертации об этом не сказано.

7. Не указаны временные задержки, использованные при записи время-разрешенных спектров, показанных на рисунке 61.

8. Диссертация написана хорошим научным языком, но все же имеется несколько опечаток и неудачных выражений: «Ван-дер-Ваальсовых радиусов» (все буквы должны быть строчными); «гексаметилдисалазн» (С. 78, пропущена буква «а»); параметра А (С. 93, а – строчная); для отделения десятичной части используется как точка, так и запятая; «атом металла координируется» (металл координирует лиганд, но не наоборот), «сигналов фторов».

Сформулированные замечания не снижают общего весьма положительного впечатления от представленной работы, не ставят под сомнения сделанные выводы и положения, выносимые на защиту.

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.

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН (протокол № 336 от 30 января 2026 г.).

Отзыв подготовил:

Потапов Андрей Сергеевич



10.02.2026

доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, доцент
главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
(383) 330-94-90; niic@niic.ncs.ru; www.niic.ncs.ru

Подпись А.С. Потапова заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН



О.А. Герасько

10.02.2026