

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ЮЙ СЯОЛИНЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 декабря 2023 года № 30

О присуждении Юй Сяолиню, гражданину Китайской Народной Республики, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 13.10.2023 г. (протокол заседания № 22) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Юй Сяолинь, 25 февраля 1996 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению подготовки магистратуры 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов». В период подготовки диссертации с сентября 2020 г. по настоящее время Юй Сяолинь обучается в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»; с апреля 2021 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, чл.-к. РАН Федин Владимир Петрович, заведующий Лабораторией металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Уточникова Валентина Владимировна, доктор химических наук, профессор Факультета наук о материалах, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Кузнецова Ольга Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Буряком Алексеем Константиновичем, подготовленным доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Лаборатории новых физико-химических проблем Мартыновым Александром Германовичем, указала, что диссертационная работа Юй Сяолия на тему «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Юй Сяолия, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого совета ИФХЭ РАН, протокол № 167 от 24.11.2023 г.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе 8 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 48 стр. (6 печ. л.), личный вклад автора – 4.5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Работы по теме диссертации:

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, Vol. 62, No. 35, e202306680 (9 стр.).

2. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Ultra-low limit of luminescent detection of gossypol by terbium(III)-based metal-organic framework // *Journal of Hazardous Materials*, 2023, Vol. 452, 131289 (9 стр.).

3. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P. 4 in 1: multifunctional europium-organic frameworks with luminescence sensing properties, white light emission, proton conductivity and reverse acetylene-carbon dioxide adsorption selectivity // *Dalton Transactions*, 2023, Vol. 52, No. 25, P. 8695-8703.

4. Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Variable Dimensionality of Europium(III) and Terbium(III) Coordination Compounds with a Flexible Hexacarboxylate Ligand // *Molecules*, 2022, Vol. 27, No. 22, 7849. (13 стр.).

5. Юй С., Павлов Д.И., Рядун А.А., Потапов А.С., Федин В.П. Синтез, кристаллическая структура и люминесценция одномерного координационного полимера лантана(III) с 2,6-бис(3,5-дикарбоксифеноксипиридином) // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 12. 103557. (8 стр.).

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **восемь** отзывов. Все отзывы положительные, **пять** из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Трофимовой Олеси Юрьевны**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. Отзыв содержит вопросы: «1) Каким методом получены образцы NiIC-2-Ln, содержащие три разных иона лантанида (La^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+})? 2) Какую роль в данных производных играет ион лантана, для которого не характерно проявление люминесцентных свойств?»

2. **Туника Сергея Павловича**, доктора химических наук, профессора Кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) В качестве возможных механизмов тушения аналитами люминесценции сенсоров предлагается перенос электрона от аналита к сенсору или в обратном направлении, однако в автореферате не указано, является ли тушение динамическим или статическим, что представляет существенный интерес с точки зрения химизма этих процессов. 2) Если химия взаимодействия ионов Fe^{3+} автором описывается в терминах координации ионов по свободным карбоксильным группам МОКП, то каких-либо идей по поводу взаимодействия сенсора с органическими аналитами не высказано, может ли автор сформулировать хотя бы предположения на этот счет. 3) Калибровки отклика сенсора на концентрации аналита сделаны в единицах интенсивности эмиссии, хотя этот параметр зависит не только взаимодействия с аналитом, но и от оптических свойств среды и концентрации сенсора. Почему автор не использовал такой параметр как время жизни возбужденного состояния для таких калибровок, который не зависит от оптических свойств среды и концентрации сенсора и гораздо более точен в случае работы со сложными (например) биологическими системами?»

3. **Постникова Павла Сергеевича**, доктора химических наук, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) При прочтении автореферата остается непонятным, изучалась ли способность полученных МОКП к рециклизации после использования в качестве сенсоров? Возможна ли десорбция аналита и повторное использование материала? 2) Анализировались ли автором фотокаталитические свойства полученных МОКП на примере разложения важнейших экотоксикантов? 3) Полученные сенсорные системы на основе МОКП $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ имеют крайне высокую скорость отклика. Изучалась ли автором кинетика сорбции экотоксикантов?»

4. **Сидорова Алексея Анатольевича**, доктора химических наук, главного научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений,

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Отзыв содержит замечания: «1) Вызывает очень большой скептицизм объяснение причины образования молекулярного комплекса (НИС-1-Tb) и координационного полимера (НИС-1-Eu). У автора слишком мало данных, чтобы объяснять строение всего двух разных по составу соединений лантаноидным сжатием. 2) Объяснение образования устойчивых дисперсий координационных полимеров их слоистым строением является достаточно поверхностным и упрощенным. Слоистое строение в данном случае может быть одним из факторов, причем, возможно и не принципиальным».

5. **Сапченко Сергея Александровича**, кандидата химических наук, научного сотрудника Университета Манчестера. Отзыв содержит замечание: «При обсуждении адсорбции углекислого газа и ацетилена координационным полимером НИС-2-Eu авторы оперируют длиной молекул, объясняя, что наблюдаемая обратная селективность вызвана тем, что молекулы CO_2 «короче», а молекулы C_2H_2 «длиннее». Более корректным было бы обсудить влияние кинетических диаметров молекул-адсорбатов на наблюдаемые явления».

6. **Еремина Сергея Александровича**, доктора химических наук, профессора, ведущего научный сотрудника кафедры Химической энзимологии, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв не содержит замечаний.

7. **Антипина Игоря Сергеевича**, доктора химических наук, члена-корреспондента РАН, главного научного сотрудника Лаборатории химии каликсаренов, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН, и **Соловьевой Светланы Евгеньевны**, доктора химических наук, доцента, ведущего научный сотрудник той же лаборатории. Отзыв не содержит замечаний.

8. **Николаевского Станислава Александровича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Юй Сяолина **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается значительным опытом работы ее сотрудников в области синтеза и исследования функциональных свойств координационных соединений, в том числе – металл-органических координационных полимеров. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Уточниковой Валентины Владимировны* обусловлен ее высокой квалификацией в области исследования люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Кузнецовой Ольги Васильевны* обусловлен ее высокой квалификацией в области синтеза координационных соединений с органическими лигандами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза неизвестных ранее металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе ионов лантанидов и поликарбоксилатных лигандов;

показано, что в зависимости от природы иона лантаноида могут быть получены молекулярные координационные соединения или цепочечные МОКП с анионами 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислоты в качестве лигандов;

изучены сенсорные свойства МОКП на основе ионов тербия(III) и анионов 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой или 5,5'-(пиридин-2,6-диил-бис(окси))диизофталевой кислот (соединения НИС-2-Tb и НИС-3-Tb, соответственно) для обнаружения вредных веществ в воде, таких как солей железа(III), антибиотика офлоксацина, фитотоксиканта госсипола;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обнаружена редкая обратная селективность адсорбции на МОКП НИС-2-Eu для пары газов $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ с сорбционной емкостью по диоксиду углерода, превышающей емкость по ацетилену;

предложен механизм тушения люминесценции НИС-2-Tb и НИС-3-Tb в присутствии офлоксацина или госсипола, включающий фотоиндуцированный перенос электрона;

структурные данные для синтезированных МОКП **депонированы** в Кембриджской базе структурных данных и стали доступными для научного сообщества.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

показано, что смешаннометаллический МОКП НИС-2-Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94} может использоваться в качестве белого люминофора с высоким коэффициентом цветопередачи CRI 90;

продемонстрировано, что МОКП НИС-3-Tb может быть использован для обнаружения ионов Fe^{3+} , офлоксацина или госсипола в воде или физиологических жидкостях с пределами обнаружения в области наномолярных концентраций 2-8 нмоль/л;

предложено использование биметаллических МОКП НИС-3-Eu_xTb_{1-x} в качестве люминесцентных красителей с цветом эмиссии, модулируемым в зависимости от состава МОКП, длины волны возбуждения и задержки времени перед регистрацией спектра люминесценции; предложено применение данных красителей для защиты объектов от подделки.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Все описанные в диссертации соединения синтезированы соискателем. Решение и уточнение структур соединений на основе дифракционных данных проводились соискателем самостоятельно. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Исследование адсорбции газов выполнено совместно с к.х.н. Коваленко К.А. (ИНХ СО РАН), измерение протонной проводимости выполнено д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХТТМ СО РАН), квантово-химические расчеты проводились д.х.н. Потаповым А.С. (ИНХ СО РАН). Обсуждение результатов и подготовка публикаций выполнялись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: при исследовании характеристик полученного белого люминофора следовало оценить такой параметр как спектральная энергетическая светимость.

Соискатель Юй Сяолин ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что для триметаллического люминофора определяли такие фотометрические характеристики как цветовые координаты, цветовая температура, индекс цветопередачи; задача исследования энергетической светимости не ставилась, но данное замечание будет учтено в последующих работах.

На заседании 14 декабря 2023 г., протокол № 30, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию люминесцентных свойств металл-органических координационных полимеров на основе ионов лантаноидов и поликарбоксилатных лигандов, являющееся важной научной задачей и вносящее вклад в развитие координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания оптических сенсоров, присудить Юй Сяолиню ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 10 (десять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 27 (двадцать семь), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

Корнев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

14 декабря 2023 г.

