

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук



д.х.н., профессор РАН Тру К.А. Брылев

« 2 » Октябрь 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Юй Сяолина на тему «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с сентября 2020 г. по настоящее время Юй Сяолин обучается в очной аспирантуре ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», с августа 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению магистратуры 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов.

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» 05 сентября 2023 года.

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

**На семинаре отдела присутствовали:** 58 сотрудников отдела, в том числе 9 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., доцент Костин Г.А. д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 5 докторов наук (д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. Бушуев М.Б., д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 26 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Артемкина С.Б., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Губанов А.И.,

к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Задесенец А.В., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Шапаренко О.Н.).

**Слушали:** доклад соискателя Юй Сяолина по диссертационной работе «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами».

Рецензент – д.х.н., доцент, главный научный сотрудник Лаборатории химии редких и платиновых металлов ИНХ СО РАН Костин Геннадий Александрович.

**Вопросы задавали:** д.х.н., профессор Корнев С.В. (Что означает фотография кювет с образцами разных масел? В чем связано отличие оливкового и подсолнечного масла?); д.х.н., профессор Лавренова Л.Г. (Как определяли содержание металлов в МОКП? Позволяет ли использованный метод получить четыре значащих цифры в результате?); к.х.н. Губанов А.И. (Как готовили модельные плазму крови и мочи?); д.х.н. Булавченко А.И. (Чем обусловлена селективность по отношению к ионам железа(III)? Сорбируется ли железо на поверхности МОКП?); д.х.н. Артемьев А.В. (Отклик на какие еще ионы изучали? Как доказывали, что смешаннометаллические МОКП являются твердыми растворами? Как часто в литературе используются лиганды, исследуемые в работе? Целенаправленно ли выбирались бензольные и пиридиновые группы?); д.х.н., профессор РАН Брылев К.А. (Что такое предел обнаружения, как он определяется? Какие выходы продуктов были получены? Сколько можно получить продукта в одном синтезе?); к.х.н. Макотченко Е.В. (Какие преимущества у предлагаемых меток для защиты от подделок по сравнению с известными?); к.х.н. Демаков П.А. (Как получали используемые лиганды? Почему выбрали именно соединения с эфирными связями? Как проявляется конформационная подвижность в структуре МОКП?); Евтушок Д.В. (Как получали кристаллы, пригодные для РСА?); д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н. (Проводили ли определение содержания госсипола независимыми методами? Как можно доказать, что отклик дает именно госсипол?); д.х.н., доцент Костин Г.А. (Насколько устойчивы суспензии, в которых измеряли люминесценцию?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Юй Сяолина выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2023 гг. Данное исследование проводилось по плану НИР ИНХ СО РАН и в рамках проекта РНФ № 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин). Обучение соискателя в аспирантуре НГУ поддержано стипендиальным советом Китая (China Scholarship Council, CSC 202008090088).

**Личный вклад автора.** Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация результатов РФА, ТГА, элементного анализа, ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции. Решение и уточнение структур соединений на основе дифракционных данных проводились диссертантом самостоятельно. Исследование люминесцентных свойств выполнено автором совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А.. Определение содержания редкоземельных элементов выполнено к.х.н. Гусельниковой Т.Я., запись изотерм адсорбции газов выполнена к.х.н. Коваленко К.А.,

измерение протонной проводимости выполнено д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХХТ СО РАН), квантово-химические расчеты проводились д.х.н. Потаповым А.С. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Актуальность темы исследования.** Лантанидные металл-органические координационные полимеры (Ln-MOF) представляют собой класс соединений, являющийся объектом активных исследований в области неорганической, супрамолекулярной химии и науке о материалах. Высокое координационное число лантанидов, сильная координирующая способность по отношению к карбоксильным группам обеспечивают структурное разнообразие этого класса соединений, а характерные спектры люминесценции позволяют использовать Ln-MOF в таких областях, как обнаружение и определение вредных веществ, производство люминофоров, защита от подделок, адсорбционное хранение и разделение газов, получение материалов с протонной проводимостью. Ежегодно появляется большое количество научных результатов, основанных на исследованиях Ln-MOF. В частности, применение Ln-MOF в люминесцентных сенсорах делает обнаружение опасных веществ легкодоступным, не требующим дорогостоящих приборов, специальных помещений и высококвалифицированного персонала. В связи с этим развитие методов синтеза новых Ln-MOF, а также разработка эффективных методик люминесцентного детектирования различных веществ с их помощью имеют большое значение в области промышленного производства, медицины, здравоохранения и безопасности пищевых продуктов.

Несмотря на появление целого ряда люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF, до сих пор существуют такие проблемы, как недостаточно низкий предел обнаружения, недостаточно высокая селективность и недостаточно быстрое время отклика, что ограничивает практическое применение Ln-MOF. Кроме того, применение Ln-MOF в красителях для защиты от подделок все еще имеет такие проблемы, как слабый уровень защиты и сложность практической реализации.

В ходе развития методов синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) в практику вводятся все новые типы органических строительных блоков, одним из которых являются ароматические поликарбоновые кислоты, дополнительно содержащие эфирные мостики, придающие лигандам конформационную подвижность. Наличие нескольких карбоксильных групп часто приводит к тому, что некоторые из них после образования МОКП остаются в протонированной форме и не участвуют в координации ионами металлов. Благодаря их кислотности, высокой полярности и способности к связыванию как органических соединений, так и ионов металлов, свободные карбоксильные группы в составе МОКП заметным образом изменяют их свойства, увеличивая протонную проводимость, повышая селективность адсорбции газов или люминесцентного отклика на различные вещества. Вместе с тем, координационная химия лантанидов с такими лигандами практически не изучена и в основном описаны соединения с ионами переходных металлов 3d ряда.

В связи с этим целью данного исследования является разработка методов синтеза новых МОКП на основе ионов лантанидов и поликарбоксилатных лигандов для решения перечисленных выше проблем.

**Научная новизна.** Синтезированы первые примеры координационных соединений с анионами 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислоты ( $H_6L^1$ ) в качестве лиганда, и установлено, что в зависимости от природы иона лантанида могут быть получены молекулярные координационные соединения или цепочечные МОКП.

Впервые синтезирован ряд МОКП на основе ионов лантанидов и тетракарбоновых кислот с эфирными фрагментами – 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислоты ( $H_4L^2$ ) и 5,5'-(пиридин-2,6-диил-бис(окси))диизофталевой кислоты ( $H_4L^3$ ), структура синтезированных соединений была установлена методом РСА, также они были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов.

Впервые для МОКП на основе тетракарбоновых кислот  $H_4L^2$  и  $H_4L^3$  продемонстрирована возможность люминесцентного детектирования вредных веществ в воде, таких как солей железа(III), антибиотика офлоксацина, фитотоксиканта госсипола.

Продемонстрирован пример редкой обратной селективности адсорбции на МОКП NiIC-2-Eu для пары газов  $CO_2/C_2H_2$  с сорбционной емкостью по диоксиду углерода превышающей емкость по ацетилену.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантанидов с одним из самых высоких для МОКП квантовым выходом фотолюминесценции до 93 %.

Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступными для научного сообщества.

Показано, что МОКП серии NiIC-2-Ln возможно использовать для обнаружения фитотоксиканта госсипола в воде и пищевом хлопковом масле с самым низким из опубликованных пределов обнаружения 0.76 нмоль/л.

Показана возможность использования смешаннометаллического МОКП NiIC-2-Eu<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.03</sub>La<sub>0.94</sub> в качестве белого люминофора с высоким коэффициентом цветопередачи CRI 90.

Показано, что МОКП NiIC-3-Tb может быть использован для селективного обнаружения ионов  $Fe^{3+}$ , офлоксацина или госсипола в воде или физиологических жидкостях с пределами обнаружения в области наномолярных концентраций 2-8 нмоль/л и коротким временем отклика.

Предложено использование гетеробиметаллических МОКП серии NiIC-3-Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub> в качестве люминесцентных красителей с цветом эмиссии, модулируемым в зависимости от состава МОКП, длины волны возбуждения и задержки времени перед регистрацией спектра люминесценции. Предложено применения данных красителей для нанесения двухмерных QR-кодов для защиты от подделок.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Работа относится к области изучения металл-органических координационных полимеров. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза индивидуальных координационных соединений лантанидов с поликарбоксилатными лигандами, оптимизация методик синтеза с целью получения монокристаллов, пригодных для РСА, изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных МОКП. Для характеристики синтезированных соединений использованы следующие физико-химические методы анализа: монокристалльный рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия в УФ и видимой области, термический анализ и элементный анализ (CHN). Для исследования фотофизических свойств МОКП регистрировались их спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры эмиссии в твердой фазе и в виде суспензий в воде или органических растворителях, определялись абсолютные квантовые выходы, времена жизни возбужденных состояний. Состав смешаннометаллических МОКП устанавливался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Адсорбционные свойства МОКП изучались путем записи изотерм адсорбции газов



(азота, диоксида углерода, ацетилена) при различных температурах. Для исследования протонной проводимости МОКП измеряли электрическое сопротивление образцов при различной температуре и относительной влажности.

**Положения, выносимые на защиту:**

- методики синтеза и данные о строении новых МОКП на основе ионов лантанидов и ароматических поликарбоновых кислот;
- результаты исследования термической стабильности и устойчивости в воде и органических растворителях синтезированных МОКП;
- результаты исследования люминесцентных свойств серий новых МОКП НИС-1-Ln, НИС-2-Ln, НИС-3-Ln;
- результаты исследования газодсорбционных свойств МОКП НИС-2-Eu.

**Степень достоверности результатов исследований.** Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования с использованием сертифицированного оборудования. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**Полнота опубликования результатов**

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях рецензируемых российском и международных журналах, индексируемых в информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликовано тезисы 3 докладов на российских и международных научных конференциях.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Gusel'nikova 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.
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.
3. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Gusel'nikova 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.

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.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. С. Юй. Синтез и исследование люминесцентных свойств координационных полимеров тербия(III) и европия(III) с поликарбоксилатными лигандами // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2022. С. 161.

2. С. Юй. Синтез, строение и исследование люминесцентных свойств координационных полимеров европия(III) с поликарбоксилатными лигандами // Материалы II Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». – Томск, 2022. С. 773.

3. С. Юй. Сверхнизкий предел люминесцентного обнаружения госсипола с помощью металл-органического каркаса на основе тербия(III) // Материалы XV Симпозиума с международным участием термодинамика и материаловедение. – Новосибирск, 2023. С. 193.

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования по синтезу и изучению структуры металл-органических координационных полимеров на основе ионов лантаноидов и ароматических поликарбоксилатных лигандов, демонстрирующий ценные функциональные свойства – сверхнизкие пределы обнаружения токсичных веществ в воде, люминесценция белого цвета, протонная проводимость, газоадсорбционные свойства.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Юй Сяолия. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

#### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Юй Сяолия является сложившимся исследователем, хорошо знающим современную научную литературу в области диссертационной работы, имеет хорошую теоретическую подготовку и полностью владеет навыками экспериментальной работы. Юй Сяолия способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Юй Сяолием, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель д.х.н., профессор, чл.-к. РАН Федин В.П., рецензент д.х.н., доцент Костин Г.А., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Артемьев А.В.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Юй Сяолия является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит большой объем материала с глубокой проработкой исследованных явлений и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» ЮЙ СЯОЛИНЯ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 58 человек. Результаты голосования «за» – 58 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 293 от 22 сентября 2023 г.

Председатель семинара  
г.н.с. Лаборатории металл-органических  
координационных полимеров  
д.х.н.

Александр Викторович Артемьев

Секретарь семинара  
с.н.с. Лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко