

ОТЗЫВ

официального оппонента Кузнецовой Ольги Васильевны
на диссертацию Юй Сяолин

«Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Юй Сяолин посвящена синтезу новых металл-органических координационных полимеров на основе Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами, а также исследованию их строения, физико-химических свойств, отклика их люминесценции на различные аналиты - органические и неорганические вещества.

Актуальность данного направления исследований обусловлена растущим в последнее время интересом к изучению физико-химических свойств метал-органических полимеров (МОКП) на основе комплексов лантанидов (Ln-MOF) в областях аналитической, супрамолекулярной химии, науки о материалах. Способность Ln-MOF к люминесцентному отклику позволяет использовать их для практического применения: для производства люминофоров (например, в качестве красителей для защиты от подделок и других целей), в сенсорах, реагирующих на присутствие и/или концентрацию конкретного аналита или семейства соединений, что особенно важно для контроля токсичных веществ в пищевых продуктах, в области медицины и экологии.

За счет высокого координационного числа лантанидов, их сильной координационной способности к атомам кислорода карбоксильных групп лигандов, а также конформационной подвижности самих лигандов (в данной работе - это ароматические поликарбоновые кислоты) класс соединений Ln-MOF обладает потенциально богатым разнообразием структурных мотивов, и, соответственно, перспективой различных люминесцентных свойств.

Ежегодно публикуется большое количество научных работ, посвященных исследованию Ln-MOF, как отметил автор, их около 300, и это также подчеркивает важность и актуальность данных исследований.

Варьируя в составе Ln-MOF лантанид-ионы и модифицируя органические лиганды, можно получать различные характеристики люминесцентных веществ и функциональных свойств для будущих устройств, например, сенсоров.

Однако среди множества описанных в литературе люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF имеются сложности, ограничивающие их практическое применение, связанные со стабильностью и многообразием их использования, с недостаточной чувствительностью к обнаружению аналитов, недостаточно высокой селективностью (способностью различать аналит), не быстрым временем отклика. Также имеет значимость простота синтеза и стоимость материальных затрат для дальнейшего крупномасштабного производства.

Особенностью данной работы служит использование в качестве лигандов содержащие эфирные мостики ароматические поликарбоновые кислоты. Координационная химия с такими лигандами в основном описана для ионов переходных металлов 3d ряда, но не с лантанидами. Данные лиганды действительно оказались перспективными для получения комплексов Eu(III) и Tb(III) с повышенным люминесцентным откликом на различные вещества, а также с протонной проводимостью и селективностью адсорбции газов за счет того, что часть карбоксильных групп остаётся в протонированной форме и не участвует в координации ионами металлов, это действительно крайне интересно и мало изучено.

Таким образом, актуальность данных исследований не вызывает сомнений. Важность проблематики работы подтверждается также и тем, что исследования были финансово поддержаны грантами, стипендиальным советом Китая и опубликованы в зарубежных и российском журналах.

Научная новизна диссертационной работы касается целого ряда результатов, наиболее важные из которых следующие:

1. Синтезированы первые примеры координационных соединений Eu(III) и Tb(III) с анионами 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислоты и установлено, что в зависимости от природы иона лантанида могут быть получены молекулярные координационные соединения или цепочечные МОКП.

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

3. Впервые для МОКП на основе тетракарбоновых кислот – 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой и 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой – продемонстрирована возможность люминесцентного детектирования вредных веществ в воде, таких как, солей Fe(III), офлоксацина, госсипола.

4. Продемонстрирован пример редкой обратной селективности адсорбции на МОКП Eu(III) с 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислотой для пары газов CO₂/C₂H₂ с сорбционной ёмкостью по CO₂ превышающей ёмкость по C₂H₂.

Научная и прикладная значимость данной работы заключается в следующем:

- разработка методик синтеза новых Ln-MOF с одним из самых высоких для МОКП квантовым выходом фотолюминесценции до 93 %;

- комплекс Tb(III) с 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислотой обеспечивает обнаружение госсипола в воде и пищевом хлопковом масле с самым низким из опубликованных пределов обнаружения 0.76 нмоль/л;

- смешаннометаллический МОКП на основе 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислоты $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$ может использоваться в качестве белого люминофора с высоким коэффициентом цветопередачи;

- комплекс Tb(III) с 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой кислотой может быть использован для селективного обнаружения ионов Fe^{3+} , офлоксацина и госсипола в водных растворах с пределами обнаружения в области наномолярных концентраций и коротким временем отклика;

- биметаллические МОКП Eu(III) и Tb(III) на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой кислоты $\text{NiC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ могут использоваться в качестве люминесцентных красителей с цветом эмиссии, модулируемым в зависимости от состава МОКП, длины волны возбуждения и задержки времени перед регистрацией спектра люминесценции. Это может найти практическое применение для нанесения QR-кодов для защиты от подделок.

Поставленные в работе цели и задачи, касающиеся разработки методик синтеза МОКП на основе ионов лантанидов, прежде всего Eu(III) и Tb(III), установления их строения, исследования гидролитической и термической стабильности, адсорбционных свойств для пористых МОКП, физико-химических и фотофизических свойств, а также отклика их люминесценции на присутствие различных аналитов, успешно выполнены.

Основные научные положения и выводы, изложенные соискателем в диссертации, достаточно **обоснованы** полученным экспериментальным материалом.

Достоверность полученных результатов в работе не вызывает сомнения, поскольку они получены с использованием современного оборудования и включают применение методов: РСА, РФА, элементный анализ, ИК-спектроскопия, термический анализ, электронная спектроскопия в УФ и видимой области. Большая часть результатов работы опубликована в рецензируемых зарубежных и российском журналах, что указывает на признание достоверности в научном сообществе.

Литературный обзор легко и с интересом читается, хорошо иллюстрирован, помогает оценить значимость полученных результатов и понять логику планирования экспериментов. Он содержит хороший набор литературных источников, касающихся синтеза, исследований строения, люминесцентных свойств, сорбции газов Ln-MOF (где Ln - преимущественно Eu(III), Tb(III)) с поликарбоксилатными лигандами (жесткими, гибкими и полужесткими). В литературном обзоре обоснован выбор лантанидов Eu(III), Tb(III), органических лигандов, описаны механизмы люминесценции. И, конечно же, большое внимание уделено прикладному использованию Ln-MOF: люминесцентное детектирование различных неорганических ионов в воде, молекул органических растворителей, токсичных и опасных веществ в какой-либо среде; люминесцентные термометры для мониторинга

“горячих точек” микроэлектронных устройств; нанесение защитных штрих-кодов в сфере информационной безопасности; получение белого света для использования в светодиодных лампах. Заключение к литературному обзору еще раз подчеркивает важность и актуальность этого направления исследований.

В диссертационной работе все поставленные задачи и цели Юй Сяолинь были достигнуты, используя арсенал как синтетической химии, так и комплекса физико-химических исследований, а полученные автором результаты и выводы **достоверны и обоснованы**.

В целом диссертация производит очень хорошее впечатление, все разделы диссертационной работы взаимосвязаны, логично организованы и дополняют друг друга. В первую очередь хочется отметить очень большой объем проделанной Юй Сяолинь экспериментальной работы, касающийся синтеза МКОП, сюда относится подбор соотношений реагентов для получения качественных монокристаллов для РСА, температурного и временного режима проведения каждого этапа реакции, выбор системы растворителей, вариация pH для создания подходящих условий для кристаллизации. Несмотря на то, что в полной мере в экспериментальной части было охарактеризовано 7 МОКП, что может показаться незначительным количеством для диссертационной работы, на самом деле было получено гораздо большее количество комплексов, в том числе и с другими лантанидами, а также смешаннометалльные, речь о которых заходит только в самом тексте диссертации. Помимо синтетической работы диссертант проводил интерпретацию результатов РФА, ТГА, элементного анализа, спектров поглощения и люминесценции, а также решение и уточнение структур соединений на основе дифракционных данных, и все эти исследования, решение поставленных задач – что очень похвально – Юй Сяолинь реализовал в течение 2 лет.

Общий объем диссертации составляет 168 страниц, она имеет традиционную структуру: список сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, результаты и выводы, благодарности, список цитируемой литературы (223 наименований) и приложение. Высокий уровень выполненных исследований в диссертации подтвержден публикациями в рецензируемых научных журналах в виде в пяти статей, а также участием в трёх конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В результате изучения диссертационной работы возник ряд вопросов:

1. В экспериментальной части навески реагентов в некоторых методиках довольно малы – менее 10 мг, можно ли масштабировать синтез полученных Ln-MOF с перспективными люминесцентными свойствами для использования в различных областях, или здесь есть какие-то особенности, сложности с масштабированием, как это часто бывает в химии координационных соединений?

2. Соискателем была проделана большая синтетическая работа, но, судя по краткому описанию методик синтеза, не совсем понятно, как Вы определяете время выдерживания реакционной смеси при нагревании (48 ч – с щелочью, потом 24 ч – с кислотой), что-то при этом происходит с реакционной смесью визуально через 48/24 ч? Было бы удобно для понимания, если бы это было отражено в описании самих методик.

3. В диссертации описывается исследование по изучению свойств трех триметаллических Ln-MOF, содержащих Eu(III), Tb(III), La(III) одновременно, и серии биметаллических лантанидных соединений, содержащих Eu(III) и Tb(III). Однако в ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ отсутствует описание методик синтеза данных комплексов и в тексте указано лишь только то, что они получаются путем подбора соотношений солей металлов. На мой взгляд, это огромная синтетическая работа и очень жаль, что ей уделено так мало места в тексте диссертации, тем более, что некоторые среди Ln-MOF проявляют интересные перспективные люминесцентные свойства, особенно комплекс, который может служить источником белого света. В ЛИТЕРАТУРНОМ ОБЗОРЕ отсутствует информация о разнометальных Ln-MOF, проявляющих люминесценцию. Известно ли что-то о подобных соединениях в литературных источниках (с другими лигандами), или Вы получили такие комплексы впервые?

4. Я хотела бы уточнить: обозначение лигандов $H_{4,5}L$ в комплексе $[Tb(H_{4,5}L^1)_2(H_2O)_5]$ насколько корректно? Или все же вернее было бы обозначить $[Tb(H_4L^1)(H_5L^1)(H_2O)_5]$?

5. Разнометальный Ln-MOF, содержащий одновременно Eu(III), Tb(III) и La(III) и пригодный для применения в качестве люминофора с холодным белым светом, по каким характеристикам (свойствам) отличается от тех люминофоров, которые имеются и используются на данный момент, можно ли как-то это оценить? Насколько он перспективнее, например?

6. На стр. 84 написано, что учитывая, что Ln-MOF на основе Tb(III) обладает более высокой чувствительностью к тушению Fe(III), чем комплекс на основе Eu(III), он был выбран в качестве чувствительного материала для изучения его люминесцентного отклика на госсипол. Поясните логику, ведь госсипол – чисто органическое соединение, как это связано с Fe(III)?

7. Селективная сорбция CO₂ по отношению к ацетилену была изучена только для NiIC-2-Eu, но не для изоструктурного ему NiIC-2-Tb, почему последний не перспективен в этом плане или металл тут и вовсе не оказывает влияние?

8. После описания Ln-MOF на основе Eu(III) и Tb(III) с L¹ и L², в разделе 3.3.1. с лигандом L³ неожиданно возникает МОКП с La(III), догадываюсь, что с L¹ и L² не удалось получить комплексы для La(III) или именно L³ чем-то перспективнее в плане проявляемых люминесцентных свойств для лантана, чем L¹ и L²?

По итогам диссертационной работы разработан синтез ряда МОКП на основе поликарбоксилатных лигандов для Eu(III) и Tb(III), определено их строение, подробно изучены люминесцентные свойства, а также возможность их практического применения. Данное исследование фундаментального характера решает задачи, имеющие важное значение для развития координационной химии, науки о материалах, медицины, экологии, поскольку расширяет круг люминесцентных соединений на основе Eu(III) и Tb(III), проявляющих такие люминесцентные свойства, которые могут потенциально иметь практическое приложение в виде сенсоров на различные молекулы/ионы; для получения белого света; для создания красителей (защитные маркировки), и это также, безусловно, вносит вклад в дальнейшее развитие дизайна эмиссионных материалов.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. – неорганическая химия: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических

соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов», а ее автор, Юй Сяолин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - неорганическая химия.

Кандидат химических наук (02.00.01 - неорганическая химия,
02.00.04. - физическая химия)
Старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН

Кузнецова Ольга Васильевна

13.11.2023

630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская, 3а;
Тел. +7 (383) 330 8114

Подпись Кузнецовой О.В. заверяю

Ученый секретарь Института
МТЦ СО РАН
Кандидат химических наук
Владимировна



Яньшолле Людмила

13.11.2023

Я, Кузнецова Ольга Васильевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.