

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Юй Сяолинь

«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Eu(III) И Tb(III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация Юй Сяолинь посвящена синтезу, исследованию структуры, изучению фотофизических характеристик и сенсорных свойств люминесцентных металлоорганических координационных полимеров (МОКП) на основе гекса- и тетракарбоновых кислот, содержащих ионы лантаноидов, Eu(III), Tb(III) и La(III). МОКП этого типа интенсивно исследуются во многих лабораториях мира в силу привлекательности их фотофизических характеристик, к которым относятся узкие и практически независимые от природы окружения полосы эмиссии, достаточно высокие квантовые выходы люминесценции для твердофазных образцов и растворов в неводных средах, возможность создания гетерометаллических эмиттеров с тонко настраиваемой цветовой гаммой излучения в силу высокой взаимозаменяемости ионов лантанидов в кристаллической структуре МОКП. Однако эти соединения не лишены недостатков, прежде всего обусловленных низкой стабильностью МОКП в водных средах и сильным тушением их эмиссии молекулами воды, а также относительно слабым откликом изменения состава среды, в которой они находятся, поскольку эмиссионные центры (ионы металлов) как правило хорошо изолированы от внешнего воздействия. Поэтому синтез новых соединений этого класса, преодолевающих указанные недостатки и способных выступать в качестве люминесцентных сенсоров на различные компоненты водных сред, несомненно являются «горячим» направлением исследований и рассматриваемая диссертационная работа очевидно актуальна, а полученные результаты несомненно обладают существенной новизной, в том числе, в области применения синтезированных МОКП в качестве селективных и высокочувствительных сенсоров на ионы Fe^{3+} , фторхинолоновые антибиотики и госсипол.

Автором были получены три серии МОКП (одна на основе гексакарбоновой кислоты и две на основе разных по структуре тетракарбоновых кислот), в каждой из которых вариации состава осуществлялись за счет изменения природы ионов лантанидов. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, термического и элементного анализа; для люминесцентных МОКП были получены спектры поглощения и эмиссии, а также времена жизни возбужденных состояний. Было установлено, что МОКП на основе тетракарбоновых кислот (НИС-2-Tb, НИС-2-Eu, НИС-3-Tb, НИС-3-Eu) обладают высокой термической и гидролитической стабильностью, что открывает возможности их практического использования в качестве сенсоров в водных, в том числе и физиологических, средах. Изучение чувствительности люминесценции этих МОКП к ионам металлов и ряду органических соединений показало, что они дают высокочувствительный и селективный отклик интенсивности эмиссии (тушение) на вариации концентрации ионов Fe^{3+} , фторхинолоновых антибиотиков и госсипол,

существенно повышая предел обнаружения этих аналитов по сравнению с существующими в настоящее время сенсорами других типов. Кинетика тушения люминесценции в обоих типах (Tb и Eu МОКП) подчиняется уравнению Штерна-Фольмера и наиболее вероятными механизмами тушения являются процессы переноса заряда между сенсором и аналитом, что не противоречит данным выполненных квантовохимических расчетов Эта часть диссертационной работы выглядит крайне привлекательно с точки зрения практического применения полученных результатов в сенсинге указанных выше соединений, представляющих существенный интерес для биохимических исследований.

Синтез гетерометаллических МОКП фаз, содержащих ионы лантанидов в разных соотношениях (La³⁺, Tb³⁺ и Eu³⁺), дал возможность ступенчато варьировать цветность эмиссии от чисто зеленого (100% Tb³⁺) до красного (100% Eu³⁺), в том числе, получая практически чистый белый цвет, имеющий и высокую цветовую температуру (6516 К) и очень хороший коэффициент цветопередачи. Возможности практического использования такой OLED композиции были продемонстрированы путем приготовления светоизлучающего устройства, пригодного для применения в освещении помещений. Было обнаружено, что одна из серий МОКП (НИС-3-Tb, НИС-3-Eu) обладают уникальной двумерной слоистой структурой без специфических взаимодействий между слоями, что дает возможность измельчения путем механического и ультразвукового воздействия до получения устойчивых суспензий в водных и органических растворах с сохранением люминесцентных характеристик присущих исходным МОКП. На основе этих дисперсий можно создавать люминесцентные чернила пригодные для создания сложных цветовых двумерных кодов с высокой степенью защищенности от подделки.

По содержанию автореферата можно задать следующие вопросы, которые не в полной мере раскрыты в тексте:

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 Fe³⁺ 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.

Заданные вопросы не снижают общее положительное впечатление от диссертационной работы в целом, насколько можно судить по тексту автореферата. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленная задача полностью выполнена, защищаемые положения обоснованы. Результаты исследований представлены в 5 статьях, в рецензируемых профильных журналах, которые

входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus; и в тезисах 3 докладов на российских конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

Исходя из вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Юй Сяолин **«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Eu(III) И Tb(III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ»** удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации, установленным п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Юй Сяолин, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, Кафедры Общей и Неорганической Химии
Института Химии,
Санкт-Петербургского государственного университета
198504, г. Санкт-Петербург,
Университетский пр., 26;
Тел. +7 (921) 311 1830

14.11.2023

Туник Сергей Павлович



14.11.2023

