

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора д.х.н. В.В. Уточниковой
на диссертационную работу Юй Сяолинь

"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

По мере появления новых направлений развития науки и техники получение новых люминофоров со специфическими свойствами – как люминесцентными, так и другими физик-химическими, – становится все более важной задачей, как фундаментальной, так и прикладной. При этом в современном мире становится невозможным исключительно поисковая работа, поскольку для достижения реально значимых результатов необходим направленный синтез соединений, обладающих необходимым набором свойств. Среди таких свойств, требующихся в дополнение к основному – люминесценции, – могут быть растворимость, стабильность, наличие сенсорного отклика и многое другое. Несмотря на существование и даже широкое применение различных подходов к направленному синтезу люминофоров разных классов, эта задача еще очень далека от решения, и получение новых соединений, полноценная характеристика которых позволит сделать новые шаги по установлению закономерностей «состав-структура-свойство», является чрезвычайно важной. В этой связи диссертационная работа Юй Сяолинь, которая посвящена синтезу новых координационных соединений лантанидов, установлению их строения и изучению люминесцентных свойств, является, несомненно, актуальной.

Научная новизна данной работы связана, во-первых, с синтезом целого ряда новых соединений – а их, несмотря на небольшое число выбранных лигандов, немало, поскольку, во-первых, в ряде случаев были получены ряды биметаллических комплексов с непрерывно меняющимся соотношением металлов, а, во-вторых, комплексы разных лантанидов с одним и тем же лигандом, демонстрировали существенно разное строение. Однако еще более важной, с моей точки зрения, новизной является получение на основе синтезированных соединений кандидатов в люминесцентные материалы, которые могут быть использованы в качестве сенсоров, для маркировки ценных бумаг и т.д.

Результаты исследований по адсорбции газов позволили продемонстрировать возможность обратной селективности адсорбции, что является довольно редким явлением.

Практическая значимость данной работы не вызывает сомнений. Во-первых, в ходе работы получен целый ряд кристаллических структур, которые депонированы в базу данных и могут быть использованы как сами по себе, так и для комплексного анализа структурных данных карбоксилатов лантанидов. Отработаны методики получения кристаллических соединений в выбранных системах – а это работа достаточно трудоемкая, и наличие готовых схем и методик является практически весьма значимым. Не в последнюю очередь важным является и получение новых люминофоров на основе выбранных соединений, причем квантовые выходы люминесценции в ряде случаев весьма высоки, а также изучение использования полученных соединений с практической целью, например, в качестве чувствительных и селективных сенсорных материалов.

Диссертационная работа включает в себя список сокращений, введение и обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, которое, в свою очередь, представляет собой три подглавы, содержащие результаты и их обсуждение и посвященные изучению координационных соединений с каждым из трех выбранных лигандов, а также заключение, выводы, благодарности, список литературы и приложение.

Литературный обзор состоит из двух частей, первая из которых посвящена фундаментальным особенностям люминесценции комплексов лантанидов, в том числе предпосылкам к направленному синтезу таких соединений, а вторая суммирует основные области применения люминесцирующих координационных полимеров на основе карбоксилатов лантанидов. Кроме того, литературный обзор содержит третий раздел – заключение, – которое суммирует проведенный анализ и, по-видимому, включает в себя предпосылки к постановке задачи.

Экспериментальная часть содержит как список использованных реактивов, так и описание методик проведенных экспериментов, включая квантово-химические расчеты.

Переходя к обсуждению полученных результатов, важно подчеркнуть разносторонний характер проведенной работы – это и оптимизация методик синтеза, и всесторонний анализ полученных соединений включая структуру каждого комплекса, и изучение фотофизических свойств, и тестирование сорбции, протонной проводимости и т.д.

Это свидетельствует о широкой квалификации автора, тем более что большую часть работу он проводил самостоятельно.

Основные результаты и их обсуждение приведены в главе 3, в подглавах 3.1-3.3. Подглава 3.1 подразделяется на четыре подраздела, которые посвящены синтезу и строению комплексов тербия и европия, изучению их методами РФА, ТГА и ИК спектроскопии и анализу их люминесцентных свойств.

Аналогично построена подглава 3.2, однако в ней также содержатся подразделы, посвященные адсорбции воды и протонной проводимости, а также адсорбции диоксида углерода и ацетилена. Кроме того, в подразделе, посвященном люминесцентным свойствам, изучены также сенсорные свойства полученных комплексов, поскольку наблюдаемая интенсивная люминесценция позволила получить люминесцентные сенсоры на их основе.

Здесь следует отметить, что несомненным достоинством данной работы является внимание, уделенное автором исследованию стабильности комплексов в условиях проводимых экспериментов – например, при различном рН.

В подглаве 3.3 приведены эксперименты по синтезу комплексов с лигандом L3, а также описано строение и изучены свойства полученных комплексов. В данном разделе также уделено большое внимание получению гетерометаллических комплексов или, скорее, твердых растворов, комплексов, где каждая позиция металла с определенной вероятностью занята одним из двух лантанидов. Получение и изучение таких комплексов представляется особенно важным в связи с многообразием их возможных применений и гораздо меньшем накопленным опытом в их изучении по сравнению с комплексами одного металла.

Особенное внимание в данной подглаве уделено изучению возможностей практического применения полученных комплексов как люминофоров. Это, очевидно, связано с полученными высокими квантовыми выходами этих соединений – до 93%. Здесь, как и прежде, детально изучено поведение люминофоров в тех средах, в которых предполагается их использование, и указываются границы стабильности полученных соединений – это, подчеркну, является важным достоинством работы.

Еще одним достоинством, которое необходимо упомянуть, является явная практическая направленность работы и доведение ее до результата. Так, автор не просто

получает соединение с белой эмиссией, но и демонстрирует возможность его использования для создания белого светодиода.

Наконец, очень интересным разделом является использование полученных комплексов для антиконтрафактной маркировки, для чего на основе этих соединений были получены «невидимые чернила».

Несмотря на все достижения, работа не лишена недостатков:

1. Цель работы, которая стояла перед автором, заключается в разработке подходов к синтезу. Нет сомнений, что эта цель достигнута, и что работа была направлена именно на ее достижение. В то же время получение именно новых люминесцентных материалов заявляется как важная практическая задача. В этой связи возникает вопрос, не идут ли эти две задачи вразрез друг с другом. Например, существенные усилия были потрачены на то, чтобы получить NIIC-I-Lp в виде кристаллических продуктов, а получаемые «аморфные твердые вещества [...] не удалось идентифицировать». В результате кристаллические соединения успешно были получены, однако содержали в своем составе по 6-7 молекул воды на один ион металла, в том числе до 5 – внутрисферных. Квантовые выходы полученных соединений ожидаемо были очень невелики – 2% и 8%. Возникает вопрос: а не стоило ли уделить внимание получению не кристаллического, а ярко люминесцирующего вещества? Не обладал ли аморфный продукт более интенсивной люминесценцией? Ароматические карбоксилаты весьма лабильны, карбоновые кислоты довольно слабые комплексообразователи, и конкуренция вода-лиганд в таких системах происходит очень заметно. В результате в зависимости от условий синтеза координационная сфера может заполняться по-разному: водой или лигандом за счет повышения дентатности. И именно продукты, получаемые медленной кристаллизацией, часто вместе с большей кристаллическостью демонстрируют и меньшую интенсивность люминесценции.
2. В связи с этим возникает второй довольно значимый вопрос: взаимосвязь состава лиганда и строения и свойств комплекса. Во-первых, кристаллические комплексы с разными лигандами получали при разных условиях: гидротермальных (NIIC-2 и 3) или нет (NIIC-1). Могло ли это повлиять на

гидратный состав и свойства продукта? Во-вторых, является ли различие в люминесцентных свойствах следствием различий в лигандах (хотя бы опосредованно) или же первично изменение условий синтеза? Все-таки изменение свойств лигандов в ряду L2-L3-L1 не предполагает априори таких существенных различий в люминесцентных свойствах. Также сам по себе возникает вопрос, почему синтез NiIC-1-L_n не проводили сольвоотермальным методом?

3. Для получения кристаллических производных L1 применялась сложная процедура, параметры которой подбирали в ходе трудоемких экспериментов. Исходя из чего проводили этот подбор? Какие предпосылки были к выбору варьируемых параметров и диапазона их варьирования?
4. На рис. 4 приведена диаграмма Яблонского органического соединения, НЕ содержащего лантанид.
5. Не везде в тексте при описании структур явно прописаны КЧ.
6. Хочу еще раз подчеркнуть, что достоинством работы является подтверждение стабильности комплексов при, например, выдерживании при разном рН. Это делали по данным РФА, и паттерны, действительно, не меняются. Однако по виду порошкограмм похоже, что при этом меняется ОКР – проводили ли такие исследования? Ведь если это так, комплекс, возможно, растворяется на поверхности, просто достаточно медленно.
7. На трех порошкограммах на рис. 45 отсутствуют рефлексы – с чем это связано? Как в отсутствие, по сути, РФА характеризовали КС Lu, Yb, Tm?
8. Очень удивляет высокое значение CRI для полученного белого эмиттера. Индекс цветопередачи показывает соответствие спектра эмиттера солнечному спектру, и узкополосная люминесценция лантанидов априори высоких значений CRI показать не может.
9. В работе заметное число схем приведены с подписями на английском языке. Их следовало бы перевести (например, рис. 1, рис. 3, рис 62).
10. Встречаются неудачные выражения, например:
 - a. Характерная эмиссия... не зависит от органических лигандов
 - b. «...разным люминесцентным эффектом» и др.

Перечисленные выше замечания, однако, не снижают значимости работы. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в весьма уважаемых международных журналах, а материалы диссертации представлены в виде докладов на ведущих российских и международных конференциях. Публикации по теме диссертации достаточно полно отражают ее основное содержание.

Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, выводы диссертации обоснованы. Автореферат полно отражает основное содержание работы. На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности и доказательности, диссертационная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции), а ее автор Юй Сяолинь, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

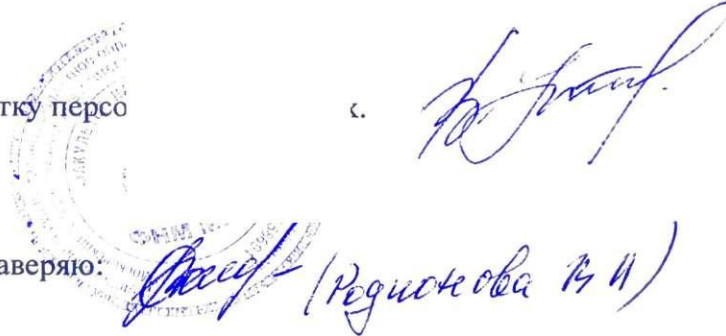
20 ноября 2023 года

Уточникова Валентина Владимировна
доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия)
профессор Факультета наук о материалах
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991 г. Москва Ленинские горы, 1
+7(926) 268-56-66
valentina@inorg.chem.msu.ru

Даю свое согласие на обработку персо

Подпись

Подпись В.В. Уточниковой заверяю:



Handwritten signature: *Уточникова В.В.*
Official stamp: МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА, ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ