

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук
р. РАН, д.х.н., проф. Буряк А.К.

“27” ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Юй Сяолина
«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 специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Особенности координационной химии ионов лантанидов определяют структурное разнообразие металл-органических координационных полимеров на их основе, проявляющих ряд свойств, недоступных для МОКП на основе других переходных металлов. Так, на основе Ln-МОКП возможно создание высокочувствительных сенсорных систем, чье применение основано на регистрации f-люминесценции, прежде всего, от ионов тербия(III) и европия(III), сенсibilизированной органическими лигандами за счет антенного эффекта. Данный тип люминесценции проявляет повышенную чувствительность как к структурным факторам, так и к присутствию различных аналитов – ионов тяжелых металлов, фармпрепаратов, токсичных загрязнителей окружающей среды и т.п. Возможность настройки люминесцентных свойств Ln-МОКП за счет комбинирования в их составе нескольких ионов лантанидов определяет возможность их использования как для создания светоизлучающих устройств, так и для антиконтрафактной маркировки товаров за счет создания уникальных флуоресцентных меток, считываемых, в том числе, смартфонами. Совокупность этих факторов определяет *актуальность* разработки подходов к направленному получению Ln-МОКП, исследованию их свойств и созданию на их основе функциональных флуоресцентных материалов.

Целью диссертационной работы Юй Сяолина являлась разработка методов получения новых координационных полимеров на основе конформационно-

подвижных поликарбоксилатных ароматических лигандов – производных фталевой и изофталевой кислот и ионов Tb(III) и Eu(III) в качестве компонентов люминесцентных сенсорных материалов.

Задачи работы включали рентгеноструктурную и спектроскопическую характеристику синтезированных координационных соединений, изучение их термической и гидролитической стабильности, исследование их аналитического отклика на присутствие различных аналитов, а также адсорбционных свойств и протонной проводимости для пористых Ln-МОКП.

Структура диссертационной работы является общепринятой, она состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения, и списка цитируемой литературы, а также приложения (дополнительные кристаллографические и спектроскопические данные, параметры рентгеноструктурного анализа соединений). Библиографический список включает 223 наименования. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста и включает 12 таблиц и 112 рисунков.

Литературный обзор включает ряд разделов, посвященных введению в f-люминесценцию лантанидов, получению Ln-МОКП на основе жестких и гибких карбоксилатных лигандов, а также описанию разработанных сенсорных систем на основе координационных полимеров, используемых для детектирования токсичных и опасных веществ. Помимо этого, рассмотрены такие аспекты применения Ln-МОКП, как создание люминесцентных антиконтрафактных меток и источников белого света. Анализ литературных данных позволил автору обосновать выбор объектов исследования и обратить внимание на недостатки существующих сенсорных систем на основе Ln-МОКП, которые предстояло устранить в ходе выполнения диссертационного исследования.

В *экспериментальной части* описаны реактивы, приборы и методы, использованные в работе. Приведены методики синтеза координационных соединений трех поликарбоновых кислот с ионами Eu(III) и Tb(III). Описаны методы исследования сенсорного отклика синтезированных соединений на ионы тяжелых металлов, антибактериальных нитрофурановых и фторхинолоновых препаратов и госсипола. Приведен метод получения флуоресцентных чернил на основе Ln-МОКП. Совокупность используемых методов (РСА и РФА, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, различные варианты люминесцентных измерений, квантово-химические расчеты) определяют *достоверность и обоснованность полученных результатов*.

В первой части *Обсуждения результатов* описано получение координационных соединений Eu(III) и Tb(III) с гексакарбоновой 4,4',4'',4'''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислотой H_6L^1 . Подобраны оптимальные условия, позволяющие получать кристаллические образцы, и показано, что несмотря на близость ионных радиусов металлоцентров и одинаковые условия синтеза, при взаимодействии H_6L^1 с нитратом тербия(III) образуется молекулярный комплекс НИС-1-Tb с соотношением металл:лиганд = 1:2, тогда как исходя из нитрата европия(III) был получен линейный координационный полимер НИС-1-Eu состава 1:1. Проанализированы особенности координационного окружения ионов лантанидов и выявлены супрамолекулярные взаимодействия, определяющие кристаллические упаковки. Фазовая чистота полученных соединений подтверждена методом РФА, комплексы охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, изучена их термическая стабильность. Исследованы люминесцентные свойства исходного лиганда и металлкомплексов.

Во второй части *Обсуждения результатов* описано получение координационных соединений Eu(III) и Tb(III) с 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислотой H_4L^2 . В отличие от гексакарбоновой кислоты H_6L^1 , тетракарбоновая кислота H_4L^2 образовывала с обоими лантанидами изоструктурные координационные полимеры НИС-2-Ln. Более того, изоструктурные комплексы были получены и для других лантанидов – от лантана до эрбия, а также иттрия, что также позволило получить триметаллические МОКП НИС-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y} для управления цветом люминесцентного излучения и создания источников белого света.

Показано, что добавление к водным суспензиям НИС-2-Eu и НИС-2-Tb солей трехвалентного железа происходило тушение f-флуоресценции, что позволило создать высокочувствительные сенсорные системы для распознавания ионов Fe^{3+} , играющих жизненно важную роль в биологических и экологических системах. Конкурентное поглощение было идентифицировано в качестве механизма тушения.

Реализация аналогичного механизма тушения позволила создать сенсорные системы для детектирования антибактериальных препаратов нитрофуранового ряда, а также синтетического фторхинолона – офлоксацина за счет использования различных длин волн возбуждения и измерения интенсивности.

Также показано, что НИС-2-Tb является уникальным по своей чувствительности сенсором на госсипол – полифенольный фитотоксикант, проявляющий массу негативных медицинских эффектов, что требует контроля его распространения в окружающей среде и продуктах питания. Показано, что данный

сенсор работает как в модельных средах, имитирующих плазму крови, так и в реальных объектах – растительных маслах, что свидетельствует об отсутствии конкуренции многочисленных природных компонентов на определение госсипола. Предел обнаружения данного полифенола (1.89 нмоль/л) превосходит не только показатели описанных ранее сенсорных систем, но и требования, установленные для пищевого масла в Китае. На основании данных квантово-химических расчетов предложен механизм тушения люминесценции Tb(III) за счет процессов фотоиндуцированного переноса электронов.

Для NiIC-2-Eu обнаружена крайне-редко встречающаяся инверсия селективности абсорбции для системы CO₂/ацетилен – так, более короткие и способные к образованию водородных связей молекулы углекислого газа несколько более селективно сорбируются в порах NiIC-2-Eu по сравнению с ацетиленом. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп в составе NiIC-2-Eu, склонных к образованию множественных водородных связей с молекулами воды, этот пористый полимер проявил свойства протонного проводника. Определены параметры протонной проводимости при различных температурах и значениях относительной влажности, что также позволило рассчитать энергию активации переноса протона и обосновать механизм Гротгуса для данного процесса.

В третьей части *Обсуждения результатов* исследовано получение Ln-МОКП на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой кислоты H₄L³ с ионами La(III), Eu(III) и Tb(III). Показано, что La(III) образует с данным лигандом линейный координационный полимер NiIC-3-La, тогда как в случае Eu(III) и Tb(III) образуются изоструктурные 2D-полимеры NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb, в кристаллах которых отсутствуют специфические взаимодействия между слоями, благодаря чему возможно расслаивание таких кристаллов с образованием моно- и малослойных дисперсий. Пиридиновые фрагменты не участвуют в связывании ионов лантанидов.

Методом термогравиметрии установлена высокая термическая стабильность полимеров NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb, также продемонстрирована высокая гидролитическая устойчивость данных соединений с сохранением кристаллической структуры и способности к флуоресценции в водных растворах в широком диапазоне pH.

В то время как для NiIC-3-La характерна лиганд-центрированная эмиссия, для производных Eu(III) и Tb(III) наблюдается f-люминесценция с очень высоким квантовым выходом в случае NiIC-3-Tb, достигающим 93%. Анализ энергетических уровней лиганда и металлоцентров позволил объяснить столь

высокое значение квантового выхода за счет эффективного переноса энергии с фрагмента $(HL^3)^{3-}$ на ион Tb(III). В случае комплекса Eu(III) баланс энергетических уровней не столь выгоден и квантовый выход его f-люминесценции составляет всего 3%. Изоструктурность NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb позволила получить серию биметаллических МОКП для настройки цветовых характеристик светоизлучающих материалов на их основе. Различия в скоростях затухания Eu- и Tb-центрированной эмиссии может быть использовано для генерации излучения с цветом, меняющимся в микросекундном диапазоне времени.

Для NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb также были исследованы сенсорные свойства по отношению к ионам железа(III), широкого круга антибактериальных препаратов и госсипола. Показано, что комплекс NiIC-3-Tb является рекордно-чувствительным сенсором на ион Fe^{3+} с нанолярным уровнем обнаружения, при этом механизм возникновения сенсорного отклика отличается от NiIC-2-Tb – в данном случае наблюдается статическое тушение f-люминесценции, связанное по предположению автора со взаимодействием аналита со свободными карбоксильными группами.

В отличие от NiIC-2-Tb тушение f-люминесценции полимера NiIC-3-Tb наблюдалось не только в присутствии офлоксацина и нитрофуранов, но также в присутствии сульфадиазина, ципрофлоксацина и метронидазола, что расширяет круг возможных аналитов. Аналитические отклики были зафиксированы не только в воде, но и в средах, имитирующих плазму крови и мочу. Также NiIC-3-Tb проявляет отклик на присутствие госсипола, и, хотя предел обнаружения этого аналита несколько выше, чем в случае NiIC-2-Tb, существенно более высокая скорость отклика позволяет рассматривать именно NiIC-3-Tb как наиболее перспективный сенсор на данный фитотоксикант. Анализ энергий граничных орбиталей сенсора и аналитов позволил предположить механизмы, ответственные за тушение f-люминесценции и отвечающие за возникновение аналитического сигнала.

Наконец, эксфолиация NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb позволила создать люминесцентные чернила для антиконтрафактной маркировки и предложен алгоритм построения уникальных QR-кодов, которые могут быть считаны при ультрафиолетовом облучении меток и интерпретированы с помощью приложения для смартфона.

Совокупность перечисленных результатов определяет несомненную *научную новизну* диссертационной работы и ее *практическую значимость*. Юй Сяолин выполнил *целенаправленное научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие химии лантанид-содержащих металл-органических координационных полимеров и разработки новых сенсорных*

систем на социально-значимые аналиты.

Работа очень аккуратно *оформлена* и содержит большое количество иллюстративного материала – как спектральных и структурных данных, так и фотографий полученных образцов, наглядно демонстрирующих флуоресценцию комплексов лантанидов.

К работе имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний:

1. Конкурентное тушение рассматривается как механизм возникновения отклика НИС-2-Ln на присутствие ионов Fe^{3+} , для обоснования такого механизма сравнивали спектры возбуждения флуоресценции МОКП и спектры поглощения растворов солей тяжелых металлов (рис. 52). Было бы правильнее сравнивать оптические свойства, измеренные одним методом – электронной спектроскопией поглощения для того, чтобы сопоставить оптическую плотность сенсора и аналита на длинах волн возбуждения
2. При изучении сенсорного отклика МОКП на антибиотики и госсипол использовали модельные среды, имитирующие плазму крови. Можно было бы провести аналогичные опыты в настоящей плазме, поскольку в ней содержится также большое количество белков, потенциально конкурирующих на взаимодействие с сенсорами. В этом контексте, использование не модельных, а реальных образцов растительных масел выглядит более выигрышным методом демонстрации возможностей детектирования госсипола.
3. Насколько суспензии производных НИС-2-Ln и НИС-3-Ln стабильны по отношению к седиментации при проведении люминесцентного детектирования аналитов? Седиментация кристаллов может приводить к снижению количества частиц в объеме, возбуждаемом лучом света, и вносить искажения в результаты анализа. Также, были ли предприняты попытки охарактеризовать размеры частиц, полученных эксфолиацией НИС-3-Ln количественными методами (светорассеяние, микроскопия), а не качественным наблюдением эффекта Тиндаля? Было бы также интересно рассмотреть возможность создания сенсорных материалов, где МОКП иммобилизованы в полимерные матрицы.
4. Возможно ли участие атома азота пиридиновой группы в НИС-3-Tb в координации ионов железа?
5. Оптимизация геометрии ароматических лигандов в составе МОКП для определения энергетических уровней граничных орбиталей представляется излишней, поскольку для конформационно-нежестких

диариловых эфиров модельная геометрия с минимальной энергией в газовой фазе не обязательно будет совпадать с геометрией лигандов в кристаллах, что может внести искажения в результаты расчета. В рассматриваемом случае можно было бы зафиксировать скелет молекул и оптимизировать только положения водородных атомов.

6. Для облегчения восприятия можно было бы привести формулы антибактериальных препаратов, используемых в качестве аналитов, это особенно актуально в случае НИС-3-Tb, проявляющего спектральный отклик на более широкий круг препаратов. Также, можно поспорить с отнесением всех исследованных соединений к классу антибиотиков – так, нитрофураны принято относить к более широкому классу антибактериальных препаратов.
7. Характеристики протонной проводимости НИС-2-Eu следовало бы сравнить с известными протонными проводниками.
8. Почему измерения протонной проводимости проводились только до 50 °С, если образец обладает термической стабильностью до 150 °С (как было описано выше в тексте)?
9. Подтверждалась ли сохранность образца после проведения экспериментов по протонной проводимости, например, методом рентгеноструктурного анализа на порошках?
10. При изучении термической стабильности образца НИС-3-Eu в вакууме при 200 и 450 °С авторы постулируют сохранность кристаллических параметров исходного каркаса при удалении координированных молекул воды. Для обоснования такого утверждения необходимо проведение уточнений параметров по Ритвельду. Проводилось ли подобное исследование в данном случае?
11. В экспериментальной части отсутствует информация о методах определения характеристик излучаемого цвета – координат цветности, цветовой температуры и т.п.

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании, могут быть *рекомендованы* к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, занимающихся как координационной химией редкоземельных элементов, так и созданием функциональных материалов на их основе в таких организациях как ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИК СО РАН, МГУ, СПбГУ, ИГХТУ и КФУ.


Резюмируя вышеизложенное, считаем, что диссертация Юй Сяолиня

представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Полученные результаты отражены в пяти статьях в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе в высокорейтинговых журналах *Angewandte Chemie International Edition* (IF 16.823) и *Journal of Hazardous Materials* (IF 14.224), и апробированы на профильных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы.

Таким образом, диссертационная работа «Синтез, строение и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров Eu(III) и Tb(III) с поликарбоксилатными лигандами» соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Юй Сяолин** заслуживает присуждения ему **ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 167 от 24 ноября 2023 г.).

Д.х.н., в.н.с. лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, проф. РАН
e-mail martynov@phychе.ac.ru
тел. 8(903)174-62-45


Мартынов
Александр
Германович

Подпись руки Мартынова А.Г.
Ученый секретарь ИФХЭ РАН



Варшавская
Ираида
Германовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
dir@phychе.ac.ru <http://www.phychе.ac.ru/>

“27” ноября 2023 г.