ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Купрякова Аркадия Сергеевича: «Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Купрякова Аркадия Сергеевича посвящена изучению фотоиндуцированных процессов в комплексах лантанидов с лигандами различного строения и металл-органических структурах на основе соединений лантанидов. Комплексы лантанидов с органическими лигандами привлекают интерес исследователей в связи с их способностью к выраженной *f-f* люминесценции, наблюдаемой в результате проявления эффекта антенны – переноса энергии с возбужденного лиганда на ион лантанида. Благодаря уникальным люминесцентным свойствам, комплексы лантанидов находят широкое применение в биоанализе, имиджинге клеток и тканей, в методах аналитической химии, в OLED устройствах и др. Характеристики люминесценции комплексов, а значит и возможности ее использования, во многом определяются выбором лигандного окружения; кроме того, на люминесценцию лантанидов могут оказывать влияние побочные процессы, протекающие в результате фотовозбуждения. Механизмы фотоиндуцируемых превращений в комплексах лантанидов могут быть достаточно сложными и их изучение важно для направленного создания новых люминесцирующих комплексов с определёнными полезными свойствами. Также следует отметить, что несмотря на то, что химия и фотофизика лантанидных комплексов достаточно хорошо освещена в литературе, большая часть информации получена для соединений с N- и O-донорными лигандами, тогда как S-донорные производные исследованы существенно слабее. Безусловно, работа Купрякова А.С., детально исследующая фотоиндуцируемые процессы в комплексах лантанидов, в том числе для малоизученных производных с S-донорными лигандами, является актуальной и обладает заметной научной новизной.

Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальная часть и заключение. Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость работы, представлены цель и задачи исследования. В литературном обзоре рассматриваются спектральные и фотофизические характеристики производных 1,8-нафталимида, 1,10-фенантролина, комплексов лантанидов; обсуждаются процессы, способные оказывать влияние на люминесценцию комплексов и лигандов (димеризация, окислительно-восстановительные процессы). Экспериментальная часть содержит описание методов исследования, расчета фотофизических характеристик и вычисления констант агрегации. Раздел «Результаты и обсуждение» содержит четыре подраздела, рассматривающих фотопроцессы в системах на основе 1,8-нафталимида, в комплексах лантанидов с дитиолатными лигандами, люминесценцию и гидролиз в растворах лантанидных комплексов с замещенным 1,10-фенентролином PhenM, и люминесценцию металл-органических каркасных структур на основе терефталатов.

В рамках диссертационного исследования диссертантом установлено, что лиганд на основе 1,8-нафталимида и его комплексы с лантанидами агрегируют в растворе за счет пи-пи стекингового взаимодействия нафтильных фрагментов. Показано, что *f-f* люминесценция комплексов Eu^{3+} с производным 1,8-нафталимида возгорается за счет S_1-$^5D_0$ переноса энергии; такой вариант сенсибилизации в целом встречается реже, чем более обычный перенос с T_1-уровня лиганда. Установлено, что отсутствие или снижение люминесценции Eu^{3+} в комплексах с дитиолатными лигандами может быть объяснено межлигандным переносом электрона с 1,1-дитиолата на возбужденный 1,10-фенантролин. С привлечением фотофизических данных показано, что диссоциация комплексов (PhenM)Ln в растворе сопровождается гидролизом с образованием протонированной формы PhenM. Продемонстрировано, что металл-органические каркасные структуры на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия-лютеция могут состоять из одной (безводной) или двух фаз (безводной и гидрата), в зависимости от концентрации иона Eu^{3+}.

Практическая ценность работы состоит в том, что автором выявлены новые фотофизические процессы в комплексах, которые использованы для объяснения люминесцентных свойств соединений и новые данные могут быть полезны при создании люминесцентных комплексов с определёнными характеристиками.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физического и физико-химического анализа, фотофизических исследований, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

В разделе 3.1 обсуждаются результаты изучения фотопроцессов в растворах функционализованного 1,8-нафталимида и его комплексов с лантанидами; на основании полученных данных установлено наличие процесса агрегации (димеризации) в растворе. Можно ли по имеющимся данным утверждать, что агрегация зависит от координации или она примерно одинакова для несвязанного 1,8-нафтилимида и его комплексов?

В разделе 3.2 детально изучен механизм тушения люминесценции комплексов с дитиофосфинатным и дитиокарбаматным лигандами и основной причиной отсутствия люминесценции называется фотовозбуждаемый перенос электрона с 1,1-дитиолата на 1,10-фенантролин. В литературе для аналогичных комплексов в качестве причины тушения указана Т-Т передача энергии с 1,1-дитиола на Phen. Могут ли эти два механизма сосуществовать и можно ли для ваших объектов приблизительно оценить относительный вклад каждого механизма?

Автором обнаружен и описан гидролиз комплекса (PhenM)Eu в разбавленных растворах (раздел 3.3). Является ли обнаруженный процесс фотоиндуцированным или в той же степени протекает и без облучения?

В разделе 3.4 на основании изучения люминесценции металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия-

лютеция показана возможность существования двух форм комплекса европия (безводной и гидратированной) в зависимости от концентрации лантанида. Выводы сделаны на основании изучения фотофизических параметров и сопоставления их с данными литературы. Были ли использованы другие физические (физико-химические) методы для подтверждения существования этих двух фаз? Если нет, то какие методы вы могли бы еще рекомендовать для подтверждения своих выводов?

В тексте встречается много профессионального жаргона. Например, часто используемый оборот «изучены кинетики», вероятно предполагает изучение кинетических зависимостей.

Формат изложения работы достаточно краткий, ближе к реферату, что не всегда позволяет оценить весь объем проделанной работы.

Прочнее замечания: присутствуют опечатки: например, стр. 9 «1,8-нафтамимимда». Не везде есть ссылки н литературу, где это уместно: стр. 34, 2й абзац после «Каткова», стр. 39: 2й абзац после «Казаковым» и др., стр. 48 в разделе 2.3 при указании синтеза новых комплексов. Присутствует использование английских и русских аббревиатур: стр. 42, ПЭТ и PET на одной странице.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных реферируемых журналах, таких как *Photochemical and Photobiological Sciences, Journal of Luminescence, Dalton Transactions, Molecules* и *Координационная химия*.

Диссертация Купрякова А.С. является научно-квалификационной работой, в которой автором проведены исследования фотофизических процессов в растворах и твёрдой фазе комплексов лантанидов, и на основании полученных данных сделаны выводы о механизмах фотоиндуцируемых процессов, особенностях строения и реакционной способности комплексов.

Диссертация Купрякова Аркадия Сергеевича на тему: «Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Купряков Аркадий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
Доктор химических наук,
профессор кафедры
физической органической химии
Института химии СПбГУ — Бокач Надежда Арсеньевна
Дата — 15.09.2023