

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Глебова Евгения Михайловича на диссертацию Купрякова Аркадия Сергеевича на тему «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 Аркадия Сергеевича Купрякова посвящена излучательным процессам в комплексах лантанидов. Актуальность темы обусловлена широким применением ярко люминесцирующих комплексов лантанидов в OLED-устройствах, а также в качестве люминесцентных меток в биологических задачах. Относительно новой областью применения комплексов лантанидов является создание металло-органических координационных полимеров (МОКП) на их основе.

Несмотря на востребованность темы и огромное количество публикаций, кинетические аспекты фотофизики комплексов лантанидов, в том числе относящиеся к процессам передачи энергии в этих системах исследованы недостаточно. Особенно это относится к комплексам со сложным органическими лигандаами, имеющими собственную нетривиальную фотофицику. Широко известен антенный эффект в комплексах лантанидов, однако его описание на количественном уровне в литературе встречается не часто. Подход к определению механизмов фотофизических превращений в комплексах лантанидов времяразрешенными методами (субнаносекундной люминесценции и наносекундного лазерного импульсного фотолиза), развиваемый в диссертационной работе, позволили автору существенно продвинуться в понимании фотофизики некоторых весьма популярных систем.

В диссертационной работе сделано следующее:

1. Изучена фотофизика комплексов европия и гадолиния с производными 1,8-нафтилимида. Особенностью этих соединений является наличие люминесценции, обусловленной агрегацией молекул. Методом лазерного импульсного фотолиза измерены константы скорости всех элементарных процессов, что позволило количественно описать антенный эффект.
2. На примере смешанных комплексов состава $\text{LnPhen}(\text{L})_3$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$, Phen – о-фенантролин, L – дитиолатные лиганды, продемонстрирована роль процессов обратимого переноса электрона в комплексах лантанидов.
3. Исследована фотофизика комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Gd , PhenM – производное 1,10-фенантролина с присоединенным в положение C2 (-)-ментолом). Комплекс европия в твердом состоянии имеет квантовый выход люминесценции 0.87 с временем спада около 2 мс, что позволяет говорить о перспективности применения этого соединения в качестве люминесцентного сенсора. Однако в растворах (ацетонитрил) квантовые выходы падают до значений ~ 10%, что объяснено диссоциацией комплексов, сопровождающейся специфическим гидролизом.

Как видим, диссертационная работа может служить иллюстрацией многообразия процессов, характерных для комплексов лантанидов: перенос энергии, перенос электрона, диссоциация и гидролиз.

4. Созданы люминесцентные МОКП на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция состава $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot nH_2O$ ($x = 0-1$, $n = 0$ и 4), где bdc – терефталат. Показано, что при низкой концентрации европия в составе МОКП могут присутствовать две кристаллические фазы $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ и $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$, а при высокой концентрации – только фаза $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$. При этом время жизни люминесценции безводной фазы в несколько раз больше, чем у фазы, содержащей кристаллическую воду.

Структура диссертации является традиционной: обзор литературы, экспериментальная часть и глава «Результаты и их обсуждение» из четырех частей».

Сильной стороной работы является то, что она выполнена на очень высоком экспериментальном и методическом уровне. Сочетание современных времязарезанных экспериментальных методов и продвинутых способов анализа данных (в частности, использование программы, позволяющей аппроксимировать данные экспериментов по лазерному импульсному численным решениям системы дифференциальных уравнений, соответствующих выбранной модели процесса) позволило автору дать полное количественное описание наблюдаемых быстрых процессов. Результаты диссертационной работы опубликованы в шести статьях в престижных международных и российских журналах.

При чтении диссертации у меня возник ряд вопросов постановочного или уточняющего плана, которые имеет смысл обсудить на защите. Кроме того, имеется небольшое количество критических замечаний.

Вопросы по диссертации

1. (Обзор литературы, Рис. 1.8). Авторы работы [44] изучали люминесценцию N-гептил-1,8-нафталимида. Спектр люминесценции состоит из двух полос с максимумами на 450 и 360 нм. Соотношение их интенсивностей I₄₅₀/I₃₆₀ возрастает с увеличением концентрации соединения, что авторы [44] объясняют агрегацией молекул, и соискатель с ним согласен. Между тем есть тривиальное объяснение на основе эффекта внутреннего фильтра (поглощение коротковолновой компоненты люминесценции исходным соединением). Доказали ли авторы [44] отсутствие эффекта внутреннего фильтра в их экспериментах?
2. (п. 3.1.1.) Кинетики спада люминесценции легенда NP и его комплексов с ионами лантаноидов описывались 3-экспоненциальной моделью, как при низких, так и при высоких концентрациях. При высокой концентрации сложное кинетическое поведение логично объясняется агрегацией молекул. А в чем причина такого сложного кинетического поведения при низких концентрациях?
3. (п. 3.1.2. и Рис. 3.7). При описании экспериментов по лазерному импульсному фотолизу легенда NP ничего не сказано о том, удаляли ли из растворов кислород (то же самое относится к Рис. 3.15). Полагаю, что да. Какова константа скорости тушения триплетного состояния NP растворенным кислородом? Насколько правомерно приписывать эффективную константу скорости k_1 , полученную при обработке начальных участков кинетически кривых, только процессу интеркомбинационной конверсии $T_1 \rightarrow S_0$? Эта эффективная константа является суммой всех констант скорости реакций первого и псевдопервого порядков (тушение триплетов остаточным кислородом, самотушение, тушение примесями).
4. Как получены кинетики люминесценции, приведенные на Рисунках 3.8 и 3.14?

5. Какова точность определения констант скорости, приведенных в Табл. 3.2?
6. Имеют ли синтезированные МОКП 3D-структуру? Если да, то можно ли надеяться на возможность управлять люминесцентным характеристиками МОКП на основе комплексов лантанидов посредством образования комплексов типа хозяин – гость?

Критические замечания

1. Для описания гибели Т-Т поглощения автор неоднократно использует описание соответствующих кинетических кривых с помощью наблюдаемой константы скорости первого порядка k_{obs} (уравнения 3.5; 3.8). Однако нигде не описано, что такое k_{obs} и как она вычислялась.
2. Глава 3.3 называется «Люминесценция комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Gd) в твердом состоянии и ацетонитриле. Специфический гидролиз этих комплексов в ацетонитриле». Люминесценции комплекса в твердом состоянии посвящены 5 (пять) строк (не страниц) текста и 3 строки в Табл. 3.3. При этом в одной из работ соискателя вопрос освещен достаточно подробно. Полагаю, что краткость в данном случае является излишней.
3. Методическая часть (Гл. 2) и основная часть (гл. 3) написаны хорошим языком и неплохо вычитаны. К сожалению, этого нельзя сказать о Главе 1 (Литературный обзор). Мелких замечаний, относящихся в основном к обзору литературы, настолько много, что приходится говорить о том, что Глава 1 не вычитана.

Мелкие замечания, иллюстрирующие пункт 3:

- a) «Лазерный флеш-фотолиз» – жargon. А уж тем более «метод лазерного импульсного флеш-фотолиза». Надо говорить и писать: лазерный импульсный фотолиз.
- b) «...эффективность «эффекта антенны»» - эффектно подмечено.
- c) Во введении неожиданно возникает обозначение NP. Читатель должен догадаться, что это – обозначение лиганда.
- d) Положения, выносимые на защиту, должны быть четко сформулированы. В данном случае это не всегда так. На защиту выносится «новый механизм тушения люминесценции в комплексах $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ и $\text{EuPhen}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ ». Что это значит? Имеется в виду в принципе новый механизм тушения люминесценции? Или это механизм тушения люминесценции, который ранее не рассматривался для данных конкретных комплексов? Или это просто механизм тушения люминесценции для данных комплексов, исследованный соискателем впервые?
- e) «Коэффициент экстинкции» - уже более 10 лет термин считается жаргонным, следует использовать «коэффициент молярного поглощения».
- f) Если хочется вставлять в русский текст термины на английском языке, это надо делать без ошибок. Не eximer, а excimer.
- g) Русский текст иногда звучит не совсем по-русски или совсем не по-русски: «описание некоторых МОФ, данных в литературе»; «Для регистрации испускаемого излучения в флуориметре предусмотрен ФЭУ счетчик фотонов»; «электроннодипольные переходы»; «на спектре возбуждения имеется полоса LMCT»; «на примере поликсометаллоевропатах можно сделать вывод».
- h) В тексте имеются следы прямого использования Гугл-переводчика без корректировки: «что приводит к выгодному голова-хвост (антипараллельному) расположению двух молекул»; «переноса электрона с возбужденных органических

молекул (лиганды или свободной»; «Как результат, это позволяет инициировать f-f люминесценцию»; «излучательные и безызлучательные исчезновения возбужденных синглетного и триплетного состояний» и т.д.

- i) (Стр. 34) Дважды упоминается вклад в науку, который внесли М.А. Каткова и др., однако ссылки на их работы где-то спрятаны.
j) Длина оптического пути не есть длина кюветы.

Курьезы есть в каждой диссертации. Приведу несколько курьезов из работы соискателя.

1. Вопрос: что означает числовой ряд 4, 10, 120, 84, 85, 156, 163, 168, 73, 126?
Ответ: Это – номера первых десяти ссылок в диссертации соискателя.
2. «разработанное к.х.н. А.В. Коломеец». Я имею честь быть знакомым с А.В. Коломейцем. Он мужчина.
3. Обнаружен новый вид химиков – «супрамолекулярные химики».
4. Что означает аббревиатура ПЭТ для обозначения фотоиндуцированного переноса электрона? Пхотоиндьюст Электрон Трансфер?

Указанные замечания не оспаривают принципиальных моментов и выводов диссертационной работы и не снижают ее высокой оценки.

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. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Глебов Евгений Михайлович

Д.ф.-м.н.

Заведующий лабораторией фотохимии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения

Российской академии наук

г. Новосибирск

Син

Глебов Евгений Михайлович

05.09.2023

Подпись Глебова Е.М. удостоверяю



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
к.ф.-м.н.
Пыряева А.П.