ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябцева Геннадия Ивановича 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

Установление природы фотофизических процессов возбуждения и релаксации энергии в комплексах лантанидов с лигандами – насущная проблема современной аналитической химии. Для ее решения важны успехи даже в области отдельных конкретных задач. Поэтому тема диссертационной работы Купрякова А.С. “Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии”, посвященной исследованию механизмов фотофизических превращений возбужденных состояний в комплексах лантанидов с лигандами, несомненно актуальна и характеризуется как научной, так и практической значимостью.

Диссертационная работа Купрякова А.С. включает Введение, Главу 1 (Литературный обзор), Главу 2 (Экспериментальная часть), Главу 3 (Результаты и их обсуждение), Основные результаты и выводы, Список сокращений, Список лигандов, Список литературы. Во Введении отражены актуальность темы диссертации, цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту, личный вклад и список из шести публикаций, личный вклад соискателя. В литературном обзоре достаточно подробно проанализированы проблемы спектроскопии и фотофизики производных 1,8-нафталимида, фотофизические свойства 1,10-фенатролина, процессы люминесценции комплексов лантанидов с органическими лигандами. В главе 2 отображены приборы и материалы, использованные при выполнении работы, программное обеспечение, методы расчета квантового выхода и коэффициентов экстинции. Заключительная третья глава посвящена обсуждению возможных механизмов фотопроцессов (поглощение, люминесценция, наносекундный лазерный флеш-фотолиз) в различных комплексах лантанидов.

Среди полученных результатов диссертации Купрякова Аркадия Сергеевича можно выделить следующие:

1). Установлены фотофизические процессы в растворах NP и комплексах NP-Eu, NP-Cd. Обнаружено образование агрегированных молекул–димеров, полоса люминесценции и излучательные время жизни которых заметно отличаются от аналогичных параметров, характерных для молекул-мономеров.

2). Предложен новый механизм фотофизических превращений для комплексов типа $LnPhen(L)_3$ в ацетонитриле.

3). Показано, что в металл–органических каркасных структурах на основе комплексов терефталатов европия–лютеция могут формироваться две кристаллические фазы, различающиеся полосами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0-4) и временами жизни люминесценции.

Результаты, защищаемые положения и выводы диссертации характеризуются высокой степенью достоверности. Для изучения фотофизических и фотохимических свойств комплексов привлекались хорошо апробированные методы оптической спектроскопии и регистрации промежуточного поглощения (наносекундный лазерный флеш-фотолиз). Полученные Купряковым А.С. новые данные хорошо известны специалистам, опубликованы в шести высокорейтинговых научных журналах, например,

J. of Luminescence, *Molecules*, *Координационная химия*, представлялись на 10 научных конференциях. Купряков А.С. успешно выступил с докладом по материалам диссертации на расширенном семинаре Центра лазерной техники и технологий Института физики НАН Беларуси (г. Минск, 29.05. 2023 г., присутствовали: 5 докторов физ.–мат. наук и 4 кандидата физ.–мат. Наук, аспиранты и сотруднки Института).

Установленные для комплексов лантанидов в растворе и/или твердом состоянии новые фотофизические процессы, могут быть использованы для получения новых люминесцентных материалов и предсказания их фотофизических свойств.

Замечания (методологического и концептуального характера) по диссертации Купрякова А.С.

1. Стр. 32: "В [151] показали увеличение скорости $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии в комплексе Gd^{3+}с метилсалицилатом, сравнивая его время жизни флуоресценции с временами флуоресценции комплексов La^{3+} и Lu^{3+}." – **С фотофизической точки зрения, по-видимому, следует писать "... *увеличение константы скорости или вероятности* $S_1 \rightarrow T_1$ *конверсии*".**

2. Стр. 33: "Отрицательное значение ΔG показывает, что в спектре поглощения комплекса $(Py)_3Yb(SPh)_3$ можно наблюдать полосу переноса заряда на λ = 470 нм." – **Не совсем очевидным представляется переход от значений энергии Гиббса ΔG к собственно положению полосы переноса заряда в шкале энергий. Нужна более конкретная аргументация.**

3. Стр. 35, рис. 1.16: **В подписи следовало бы расшифровать аббревиатуру LMCT. Следовало бы использовать русскоязычный термин перенос заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ)**

4. Стр. 38: **Несколько странным выглядит сокращение для фотоиндуцированного переноса электрона – ПЭТ, скорее должно быть ФПЭ.**

5. Стр. 41: **Требуется расшифровка аббревиатуры OLED, либо дать сокращение этих светодиодов в русской транскрипции.**

6. Стр. 45: **Как правило, в русско-язычных диссертациях требуется расшифровка аббревиатуры MOF для металл-органических каркасных структур в русской транскрипции. Следовало бы использовать русскоязычную аббревиатуру МОКС (метал-органическая каркасная структура)**

7. Стр. 46: "Для получения кинетик люминесценции при комнатной температуре использовали лазерные диоды (EPLED) на длинах волн 280 и 320 нм с длительностью импульсов 0.6 нс. Для регистрации испускаемого излучения в флуориметре предусмотрен ФЭУ счетчик фотонов." **- Не совсем корректная/понятная фразеология.**

8. Стр. 47: "Для получения квантовых выходов люминесценции…." – **Квантовые выходы все-таки измеряются, а не получаются. Кроме того, не указаны оптические плотности растворов при таких измерениях, что важно при количественных измерениях квантовых выходов и кинетики свечения.**

9. Стр. 52: "Как было предположено в нашей работе, NP и комплексы NP-Eu и NP-Gd при высоких концентрациях образуют в растворе агрегированные молекулы (димеры). Можно записать равновесное уравнение для такой агрегации: M + M = D, и выразить константу агрегации…". – **В работе предполагается образование димеров и, соответственно, приводится формула для расчета константы димеризации. Однако**

такой ход процесса агрегации (именно димеризация, а не образование более сложных комплексов) требует доказательства, которое отсутствует.

10. Стр. 55, рис.3.2: **Судя по всему, по оси ординат приведена оптическая плотность, а не абстрактное поглощение.**

11. Стр. 56, рис. 3.3 (а и б): **По оси ординат приведена интенсивность люминесценции в нормированных единицах. Однако не ясно, по какому принципу проведена нормировка, разная на рис. а и б.**

12. Стр. 57, табл. 3.1: **Значения компонент τ_i приведены с точностью до второго знака после запятой. Чтобы убедить читателя в такой высокой точности измерений, необходимо было бы привести рассчитанные значения доверительного интервала, полученные для данной серии измерений с использованием описанной спектральной аппаратуры (см. Joseph R. Lakowicz Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd edition).**

13. Стр. 57: "Кинетики люминесценции на 500–504 нм не имеют передний возрастающий фронт (рис. 3.4). Из этого был сделан вывод об агрегации исследуемых соединений в растворе: именно агрегированные молекулы (димеры) светятся на 500–504 нм." - **Приведенный вывод не совсем очевиден, здесь требуется краткое обоснование и, возможно, доказательство именно димеризации (которая, судя по тексту, только предполагается).** "Кинетики люминесценции на 500–504 нм <u>не имеют передний возрастающий фронт</u> …" – **Как-то уж слишком заковыристо.**

14. Стр. 71: "Таким образом, на основании результатов эксперимента по лазерному импульсному флеш-фотолизу раствора Phen с добавлением солей $(i\text{-Bu})_2PS_2Na$ и $C_4H_8NCS_2NH_4$ и литературных данных по координированным радикалам, можно предположить, что отсутствие интенсивной *f-f* люминесценции и Т-Т поглощения комплексов $LnPhen(Et_2NCS_2)_3$ и $LnPhen(i\text{-}Bu_2PS_2)_3$, также может быть связано с быстрыми процессами фотоиндуцированного прямого и темнового обратного переноса электрона между координированными молекулами 1,10-фенантролина и 1,1-дитиолата." - **С точки зрения физико-химической картины описываемых явлений приведенный вывод следовало бы обосновать не только экспериментами по лазерному фотолизу (они дают только спектрально-кинетическую информацию), но и соответствующими квантово-химическими расчетами, которые дают информацию как по структуре взаимодействующих компонент, так и по положению соответствующих орбиталей в энергетической шкале, что важно при рассмотрении прямых и обратных фотоиндуцированных процессов переноса заряда.**

15. Стр. 79, табл.3.4: **В русскоязычном варианте диссертации квантовые выходы люминесценции желательно приводить в принятой транскрипции: например, В или φ, но не в виде аббревиатуры QY, которая в статьях на английском языке практически не встречается.**

16. **Образование агрегатов в растворах NP и комплексах NP-Eu и NP-Gd продемонстрировано, но димеризация строго не обоснована.**

17. **Вывод № 2 (Основные результаты и выводы) в целом не противоречив в рамках общепринятых физико-химических представлений, однако в будущем нуждается в серьезных квантово-химических расчетах.**

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают также общую положительную оценку научного уровня работы, они носят скорее рекомендательный характер.

Диссертационная работа Купрякова А.С. представляет собой целостный научный труд. Автором диссертации несомненно достигнута поставленная в работе цель. Выявленные в работе закономерности формируют основу для более глубокого анализа фотофизических процессов в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии.

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,
доктор физ.–мат. наук, профессор,
заведующий Центром лазерной техники и
технологий Института физики НАН Беларуси

Рябцев Г.И. Рябцев Геннадий Иванович

Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68–2, Минск 220072, Беларусь,
+375-17-2708398 (служ.).

Подпіс супрацоўніка
Інстытута фізікі Нацыянальнай
акадэміі навук Беларусі
ЗАСВЕДЧВАЕЦЦА
Старшы інспектар па кадрах

Отзыв составлен 05 сентября 2023 г.