

«Утверждаю»

И.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского СО РАН»



Н.В. Афанасова

«23» 11 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН» на диссертационную работу Смирновой Ксении Сергеевны «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd), с производными β -энаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 «Неорганическая химия»

Получение новых комплексных соединений лантанидов с улучшенными спектроскопическими характеристиками является актуальной задачей координационной химии. Лантаниды находят широкое применение прежде всего благодаря своим уникальным люминесцентным характеристикам, например, в светоизлучающих диодах в качестве компонентов эмиссионного слоя. Сенсбилизация лантанидов как правило осуществляется за счет антенного эффекта. Поэтому поиск новых лигандов, потенциально являющихся хорошими антеннами, синтез комплексов лантаноидов на их основе и изучение люминесцентных характеристик этих соединений является естественным процессом, требующим проведения широкого охвата объектов.

Автору диссертационной работы была поставлена задача по созданию комплексов лантанидов с производными β -энаминдиона с последующим изучением их структурных особенностей и фотолюминесцентных свойств. Производные β -энаминдиона на протяжении многих лет активно используются в качестве прекурсоров в органическом синтезе; некоторые из них имеют неплохие люминесцентные характеристики. Однако до работ автора количество публикаций, посвященных комплексам РЗЭ с лигандами данного типа, было крайне невелико, а люминесцентные характеристики комплексов вообще не исследовались.

Работа соискателя в значительной степени ликвидировала этот пробел. Было синтезировано 34 новых соединения, они были охарактеризованы с помощью широкого набора физико-химических методов, включающих в том числе исследование люминесцентных характеристик в твердой фазе.

Диссертация замечательна прежде всего своей синтетической частью. Ксения Сергеевна разработала методики синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) с производными β -енаминдиона и охарактеризовала полученные поликристаллические соединения. Для большинства (25) комплексов были выращены монокристаллы и определены их структурные параметры. Вишенкой на торте являются люминесцентные эксперименты.

Структурно диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, главы, посвященной описанию результатов исследований, выводов и объемного приложения с дополнительными рисунками и таблицами.

Во **введении** охарактеризовано место диссертационного исследования в научном потоке, обоснована его актуальность, сформулирована цель исследования и раскрывающие эту цель задачи.

Глава 1 (обзор литературы) содержит общую информацию о координационных соединениях лантаноидов и их люминесценции. Конкретная часть обзора посвящена β -дикетонатам лантаноидов. Обзор написан просто и ясно. Полагаю, что после дополнительного литературного поиска (в частности, стоит обратить внимание на новый обзор [N. Kariaka et al., Front. Chem. 11 (2023) 118834]) часть обзора, касающаяся β -дикетонатов, можно опубликовать.

Глава 2 посвящена **методическим вопросам**. Описан синтез всех соединений, приведены их основные характеристики. Охарактеризованы все использованные физико-химические методы.

Глава 3 состоит из двух частей. Первая часть, разбитая на 7 подразделов по числу использованных лигандов, содержит полную информацию о физико-химических свойствах полученных комплексов. Вторая часть посвящена фотолюминесценции.

Выводы из диссертационной работы сформулированы ясно и довольно компактно.

Список литературы содержит 228 наименований.

Приложение, состоящее из 8 таблиц и 36 рисунков, позволяет проникнуться объемом проведенной автором работы.

Рассматривая работу как квалификационную, необходимо отметить, что помимо уже отмеченного искусства синтеза автор использовал (лично или в составе команды) широкий набор физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ,

спектроскопию диффузного отражения, люминесцентную спектроскопию, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, ИК и ЯМР-спектроскопию. Такое разнообразие примененных методов, с одной стороны, обеспечивает достоверность полученных результатов, с другой стороны, – демонстрирует высокую квалификацию автора и его способность к работе в команде. Автор владеет квантовой химией, что уже является типичным для новой генерации исследователей. Таким образом, соискатель – Ксения Сергеевна Смирнова – является сложившимся химиком-неоргаником, владеющим широким набором современных физико-химических методов.

Использование широкого набора методов обеспечивает фундаментальность проведенного исследования.

Работа написана ясно и грамотно, количество ошибок и опечаток близко к нулю. Несомненно, надо отметить очень красивые рисунки.

Было бы странно, если бы при чтении столь внушительной работы не возникли вопросы и замечания. Вопросы делятся на два типа: относящиеся к прояснению отдельных моментов работы и касающиеся оценки работы в целом и перспектив продолжения исследований.

Проясняющие вопросы.

1. Какова точность приводимых автором характеристик люминесценции (например, квантовые выходы и времена жизни в табл. П8)? Вообще говоря, отсутствие информации о точности экспериментально определенных значений можно было бы добавить к списку замечаний.
2. Как именно были построены диаграммы цветности (Рис. 66)?

Вопросы общего плана.

1. Существовали ли какие-то особые основания для выбора производных β -энаминдиона в качестве лигандов для создания люминесцентных комплексов лантанидов помимо слабой изученности таких комплексов?
2. Квантовые выходы люминесценции для всех исследованных комплексов достаточно низкие. Означает ли это, что использование производных β -энаминдиона в качестве лигандов для создания люминесцентных комплексов лантанидов неперспективно? Или есть какие-то потенциальные возможности исправить ситуацию?
3. Автор приводит данные о характеристиках триплетных состояний лигандов исходя из квантовохимических расчетов. Можно ли было попытаться зарегистрировать триплетное состояние лиганда в растворе (хотя бы для одного соединения), чтобы подтвердить достоверность расчетов?

4. Лиганд L_5 имеет высокий квантовый выход синей люминесценции в твердом состоянии. Не видит ли автор перспектив использования именно лиганда в качестве люминофора (люминесцентный сенсор, лазерная среда и т. п.)?

Замечания касаются неточности формулировок, относящихся к описанию люминесценции, и терминологии.

Замечание 1. Автор утверждает (с. 27-28), что «При столкновении возбужденной молекулы с молекулами среды происходит потеря колебательной энергии, в результате чего наблюдается быстрая безызлучательная релаксация на нижний колебательный уровень состояния S_1 (внутренняя конверсия) или переход из синглетного состояния S_1 в триплетное T_1 (интеркомбинационная конверсия)». Из этого описания следует, что внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия происходят вследствие колебательной релаксации. Это, очевидно, не так.

Замечание 2. На стр. 28 утверждается, что «...при фотолюминесценции поглощаемая световая энергия преобразуется в энергию люминесцентного излучения, при этом наблюдается испускание квантов света с длиной волны большей длины волны поглощенного света». Антистоксова люминесценция, которая, несомненно, существует, не соответствует данному описанию.

Замечание 3 – терминологическое. Не «переходы электронного диполя», а электрические дипольные переходы. Не «производное β -дикетоната», а производное - β -дикетона.

Указанные замечания не снижают ценности основных результатов диссертации и не влияют на общее качество выполненного исследования и достоверности сделанных выводов. Достоверность изложенных результатов не вызывает сомнений. В работе приведено большое количество экспериментальных данных и проведен тщательный анализ, приведенные данные выглядят убедительно, а представленные выводы полностью соответствуют результатам проведенных исследований.

Диссертационная работа Ксении Сергеевны Смирновой соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. «Неорганическая химия (химические науки): п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов». По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных журналах высокого уровня, во всех статьях соискательница является

первым автором. Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне, и соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а Смирнова Ксения Сергеевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил:

Заведующий лабораторией фотохимии ИХКГ СО РАН, доктор физико-математических наук



Е.М. Глебов

Отзыв обсужден и утвержден на заседании физико-химического семинара ИХКГ СО РАН, протокол заседания № 2024 от 23 ноября 2023 г.

Председатель заседания, доктор химических наук



А.В. Бакланов

Подписи Е.М. Глебова и А.В. Бакланова заверяю.

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

к.ф.-м.н.



23.11.2023 г.