

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Коршунова Владислава Михайловича

«Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона $\text{Eu}(\text{III})$ с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – «Оптика».

Диссертационная работа Коршунова В.М. посвящена исследованию механизмов переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в новых координационных соединениях трехвалентного иона редкоземельного элемента европия с целью установления ранее не изученных зависимостей изменения люминесцентных свойств координационных соединений от незначительных вариаций химической структуры таких соединений.

В настоящее время существует значительная потребность в получении новых люминофоров на основе металлоорганических и координационных соединений переходных металлов с высоким квантовым выходом излучения. Такой интерес обусловлен большим числом практических применений люминесцентных материалов, при этом изучение механизмов передачи энергии с целью рационального дизайна новых люминофоров представляется, несомненно, исключительно важной задачей фундаментальной науки. В этой связи тема диссертационной работы Коршунова В.М. является **актуальной** и имеет большое научное **фундаментальное и практическое значение**.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Текст имеет общий объем 106 страниц, включая 31 рисунок и 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 92 наименования.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы по теме исследования. В ней показаны основные схемы переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu^{3+} , а также методы исследования таких процессов.

Вторая глава посвящена детальному описанию экспериментальных методов, использованных в работе.

В **третьей главе** представлены результаты измерений спектров фотолюминесценции соединений при возбуждениях на разной длине волны, кинетики и спектров возбуждения люминесценции, спектров фосфоресценции, полученных с временной задержкой после импульса возбуждения. В главе проведена систематизация результатов и экспериментально определены значения

энергии первого возбужденного триплетного уровня лигандов. Полученные экспериментальные данные использованы в последующих разделах.

В четвертой главе исследовано влияние длины фторированной алифатической цепи в лигандах на люминесцентные свойства иона и процессы переноса энергии внутри лигандного окружения. Удлинение цепи, как установлено, приводит к четырехкратному уменьшению скорости нежелательного процесса обратного теплового переноса, что позволяет увеличить квантовый выход люминесценции комплексов. При этом время жизни триплетного состояния лигандов увеличивается, что обеспечивает повышение вероятности переноса энергии на ион европия.

В пятой главе изучено влияние степени π -сопряжения в ароматических лигандах ряда дибензоилметана на эффективность люминесценции иона. Показана возможность значительно уменьшить энергию триплетного уровня на 1800 см^{-1} . Соединения с высокой степенью π -сопряжения в лигандах демонстрируют меньшие значения интенсивности и квантового выхода люминесценции по сравнению с комплексами с низкой степенью π -сопряжения.

В шестой главе исследовано влияние гетероатома (азота, кислорода, серы, селена и теллура) в составе органического лиганда, содержащего 5-членный гетероцикл и CF_3 - группу (аналоги известного лиганда – 2 теноилтрифторацетона) на фотофизические свойства комплексов. Установлено влияние зарядового числа гетероатома на совокупность таких свойств комплексов, как квантовый выход, энергии возбужденных состояний, скорости их релаксации, скорость обратного теплового переноса с иона на лиганд.

Результаты работы опубликованы в 5 ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах из списка, рекомендуемого ВАК, и прошли апробацию в виде докладов на 10 научных конференциях.

Научная новизна и практическая значимость работы состоит в установлении закономерностей, связывающих структуру конкретных координационных соединений с их фотофизическими свойствами, в частности, с эффективностью люминесценции. Эти знания открывают новые пути для дизайна люминофоров с высокой яркостью перспективных для применения в современных устройствах органической электроники, сенсорики и т.п.

По диссертации возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. Поскольку проведение ряда экспериментов занимало длительное время, то вопрос о фотостабильности исследованных образцов остался открытым. Понижается ли интенсивность свечения при продолжительном облучении

ультрафиолетовым излучением и оказывает ли это какое-то влияние на установленные времена жизни и квантовые выходы люминесценции?

2. Как контролировалось поглощение и люминесценция растворителей, использованных для приготовления растворов, для исключения артефактов при последующей регистрации спектров координационных соединений? В работе такие спектры не приведены.
3. В методике определения внутреннего квантового выхода указано, что для всех исследованных комплексов в расчетах скорости излучательной релаксации было использовано значение показателя преломления, равное 1,5. Поскольку показатель преломления определяет результат расчета, возникает вопрос, чем обоснованы выбор такого значения и применение его для всех исследованных соединений?
4. В работе исследованы растворы комплексов в ацетонитриле. Влияет ли выбор органического растворителя на фотофизические свойства комплексов в растворах, например, на квантовый выход и время жизни люминесценции?
5. В работе встречаются опечатки и пробелы. Например, на странице 13 указано, что лантаноиды имеют атомный номер, начиная с 51, вместо 57. В тексте диссертации не упомянуты рисунок 4.2, рисунок 6.5 и таблица 13, представленные на странице 65, 83 и 84, соответственно.

Отмеченные недостатки не снижают ценности выполненной работы и полученных результатов и не могут оказать существенного влияния на высокую оценку диссертационной работы Коршунова В.М.

Заключение

В целом, оценивая диссертационную работу Коршунова Владислава Михайловича, следует заключить:

1. Актуальность и новизна выбранной темы не вызывает сомнений. Стоит отметить, что комплексные исследования большой выборки структурно близких соединений встречаются крайне редко.
2. Все сформулированные в работе выводы и положения в достаточной степени обоснованы.
3. Достоверность выводов и положений диссертационной работы подтверждена экспериментальными данными, полученными на современном оборудовании с использованием известных и надежных методов измерения.

Автореферат и приведенные в нем публикации в полной мере отражают суть диссертационной работы.

Диссертация Коршунова Владислава Михайловича «Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов» является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года, к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Коршунов Владислав Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук

Тамеев Алексей Раисович
27 декабря 2023 г.

Контактные данные: тел.: +74959554032 /+79153941138
e-mail: tameev@elchem.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН (ИФХЭ РАН)

Подпись Тамеева А. Р. удостоверяю.

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская

Список основных работ официального оппонента Тамеева Алексея Раисовича по тематике диссертации Коршунова Владислава Михайловича «Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов» в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. A. S. Steparuk, Yu. A. Kvashnin, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy, A. E. Aleksandrov, D. A. Lypenko, A. R. Tameev & V. N. Charushin, The first application of push-pull systems based on 1,2,5-oxadiazolo[3,4-b]pyrazine in organic light-emitting diodes and perovskite solar cells // *Russ Chem Bull.* 2023. Vol. 72, № 2. P. 527–533.

2. A. S. Steparuk, N. A. Kazin, S. G. Tolshchina, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, A. E. Aleksandrov, D. A. Lypenko, I. R. Sayarov, A. R. Tameev & G. L. Rusinov, Indolo[3,2-b]carbazole Derivatives Exhibiting Hole Conductivity in Organic Light-Emitting Diodes // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. Vol. 97, № 5. P. 846–853.

3. Dmitry A Lypenko, Alexey E Aleksandrov, Andrey Yu Chernyadyev, Sergey I Pozin, Aslan Yu Tsivadze, Alexey R Tameev Photoconduction and Electroluminescence of Copper (II) Protoporphyrin and Chlorin Cu-C-e6 // *International Journal of Molecular Sciences.* 2023. Vol. 24, № 4. P. 3178.

4. Gazizov Denis A., Steparuk A S., Demina Nadezhda S., Zhilina Ekaterina F., Eltsov Oleg S., Lebedkin German S., Rusinov Gennady L., Alexandrov Alexey E. Tameev Alexey, A novel [1,2,4]triazolo[1,5-a]pteridine framework: Synthesis, photophysical properties and material studies // *Dyes and Pigments.* 2023. Vol. 218. P. 111507.

5. A. S. Steparuk, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, G. L. Rusinov, S. A. Petrova, D. S. Saranin, A. E. Aleksandrov and A. R. Tameev, Thieno[3,2- *b*]indole–benzo[*b*]thieno[2,3- *d*]thiophen-3(2 *H*)-one-based D– π –A molecules as electron transport materials for perovskite solar cells // *New J. Chem.* 2022. Vol. 46, № 34. P. 16612–16617.

6. Eugeny P. Ivakhnenko, Pavel A. Knyazev, Nikolay I. Omelichkin, Nadezhda I. Makarova, Andrey G. Starikov, Alexey E. Aleksandrov, Artem V. Ezhov, Alexey R. Tameev, Oleg P. Demidov, Vladimir I. Minkin, 12H-quinoxaline[2,3-*b*]phenoxazines: Synthesis, optical, electrochemical properties and insight into photovoltaic application // *Dyes and Pigments.* 2022. Vol. 197. P. 109848.

7. A. S. Steparuk, S. G. Tolshchina, N. A. Kazin, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, A. E. Aleksandrov, A. R. Tameev & G. L. Rusinov, New push-pull systems based on indolo[3,2-*b*]carbazole and 1,2,4,5-tetrazine: synthesis, photophysical, and charge transport properties // *Russ Chem Bull.* 2021. Vol. 70, № 6. P. 1109–1117.

8. Makarii I. Kozlov, Andrey N. Aslandukov, Andrey A. Vashchenko, Aleksei V. Medved'ko, Alexey E. Aleksandrov, Egor V. Latipov, Alexander S. Goloveshkin, Dmitri A. Lypenko, Alexey R. Tameev, Valentina V. Utochnikova, Towards efficient terbium-based solution-processed OLEDs: Hole mobility increase by the ligand design // *Journal of Alloys and Compounds.* 2021. Vol. 887. P. 161319.

9. Pavel S. Griбанov, Dmitry A. Loginov, Dmitry A. Lypenko, Artem V. Dmitriev, Sergey I. Pozin, Alexey E. Aleksandrov, Alexey R. Tameev, Igor L. Martynov, Andrey Yu. Chernyadyev and Sergey N. Osipov, New Unsymmetrically Substituted Benzothiadiazole-Based Luminophores: Synthesis, Optical, Electrochemical Studies, Charge Transport, and Electroluminescent Characteristics // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 24. P. 7596.

10. Nadezhda S. Demina, Nikolay A. Rasputin, Roman A. Irgashev, Alexey R. Tameev, Natalia V. Nekrasova, Gennady L. Rusinov, Jean-Michel Nunzi , and Valery N. Charushin, Benzo[*b*]selenophene/thieno[3,2- *b*]indole-Based N,S,Se-Heteroacenes for Hole-Transporting Layers // ACS Omega. 2020. Vol. 5, № 16. P. 9377–9383.