

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Коршунова Владислава Михайловича
«Динамика переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – «Оптика».

Диссертационная работа Коршунова В.М. посвящена **актуальному** в настоящее время изучению люминесцентных свойств координационных соединений трехвалентного иона европия, как наиболее **яркого** во всех смыслах представителя f-элементов. В качестве объекта исследования диссертант весьма рационально обращается к соединениям европия, поскольку именно европий в ряду трехвалентных лантаноидов обладает чистым магнитным дипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ по которому можно определить вероятность излучательной релаксации самого иона вне зависимости от поля лигандного окружения. Автором ставится **непростая задача выявления закономерностей** изменения фотофизических, энергетических и кинетических параметров от структуры комплексных соединений европия(III). Для достижения поставленной цели автором были изучены структурно близкие ряды металлорганических комплексов, в которых варьируется один или несколько структурных фрагментов в составе органического лиганда. Здесь сразу же необходимо отметить, что данную работу предваряла **огромного объема** синтетическая часть, без которой было бы невозможно реализовать все **богатство корреляционных характеристик**, изложенных в работе.

Автором вносится существенный вклад в выявление роли гетероатома на люминесцентные свойства координационного соединения в целом. В рамках данной работы был целенаправленно сконструирован ряд комплексных соединений лантаноидов(III) с лигандами, содержащими различные гетероатомы. Также, был исследован ряд гомологично близких перфторалкилированных бетадикетонных лигандов. Таким образом, было реализовано управление свойствами лиганда при минимальных структурных изменениях. Данная экспериментальная задумка в конечном счете дала научные плоды в части выявления закономерности эффекта длины фторированной алифатической цепи на эффективность люминесценции европия в составе соответствующих комплексных соединений посредством детального анализа многих фотофизических параметров.

К достоинствам работы стоит отнести то, что в ней оцифрованы все возможные энергетические взаимодействия между лигандами и центральным ионом. Посчитаны скорости процессов переноса, оценены энергии активации

и вероятность соответствующих процессов, рассчитаны квантовые выходы. На основе систематического анализа обширных экспериментальных данных показана возможность тонкой настройки синглетного и триплетного уровней лигандов.

Хочется отметить полезность литобзора в данной диссертационной работе. Он построен от самих объектов исследования, подаваемых в легкой неперегруженной форме. Далее, через лаконичный переход к основным терминам и понятиям, наиболее часто используемым в данной области знаний (вводятся определения квантового выхода, тушения люминесценции) повествование приводит читателя к кульминационной части, в которой говорится о способах повышения эффективности люминесценции. Эта часть действительно интересна и полна, в ней перечисляются все доступные на сегодняшний день стратегии по этому направлению. Все сказанное, разумеется, подкрепляется примерами и соответствующим набором ссылок, перетекая в свою финальную часть, где приводятся сведения о сверхбыстрой спектроскопии в применении к изучению свойств лигандов и координационных соединений РЗЭ. В связи с этим, ознакомление с данной квалификационной работой рекомендуется всем исследователям, ведущим свою научную деятельность в области люминесценции комплексов РЗЭ.

В работе ведется как минимум четыре сюжетные линии. Первая - это история с вариацией пятичленного гетероцикла у дикетонного лиганда. Вторая – увеличение ароматичности в симметричных дикетонах за счет замены фенильного фрагмента на нафтильный. Третья история касается замены дополнительного лиганда. В четвертой говорится о перфторалкилированных бетадикетонных лигандах. По ходу чтения, несмотря на хорошее структурирование работы по главам, заметны некоторые довольно резкие перескоки от одной линии к другой как, например, в пункте 3.3, что, впрочем, добавляет некоторой динамичности восприятия материала. То же самое касается обсуждения экспериментальных данных и их иллюстрации. Так, на странице 50 имеется обсуждается поглощение лиганда $Vrhen$. (220 нм и 240 нм.), делается вывод об образовании комплекса с европием на основе исчезновения полосы при 240 нм в спектре комплекса. Однако, возможность визуального подтверждения возникает лишь семнадцатью страницами позднее, что усложняет процесс восприятия материала (спектр поглощения $Vrhen$ приводится лишь на странице 67). Такая же проблема, хоть и менее выражено, имеется при обсуждении рисунка 3.6., которое ведется на странице 54, а сам рисунок представлен на 57 странице. То же самое с рисунком 3.9. Он представлен на странице 61, хотя описывается на странице 58.

Важным результатом по мнению рецензента является расчет энергии активации ОПЭ. Так, исходя из анализа кинетик температурно-зависимой люминесценции установлена величина потенциального барьера для процессов ОПЭ в исследованных системах с тиофеновыми лигандами. С привлечением данного инструмента определяется вклад ОПЭ в безызлучательную релаксацию для бинафталиновых комплексов с фенантролиновым дополнительным лигандом.

Перечисленные результаты не исчерпывают всех достижений автора, однако и их достаточно, чтобы оценить **высокую научную значимость** полученных результатов, вносящих **существенный вклад в развитие оптики**.

Практическая значимость работы состоит в установлении конкретных координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве светоизлучающего слоя в органических светоизлучающих диодах (ОСИД), а также в задачах люминесцентной термометрии и для других люминесцентных приложений.

Подытоживая свой отзыв по этой, безусловно, интересной, во многом **пионерской работы**, отмечу, что автором получен достаточно **широкий объем фундаментально важных и практически значимых и применимых результатов**. Несмотря на **сложность изученных систем**, получена весьма **убедительная и достоверная** картина, обеспеченная **качественно выполненным экспериментальным и теоретическим исследованием**.

Некоторые замечания и пожелания к работе:

При обсуждении эффективности зажигания люминесценции европия в диссертации совершенно корректно упоминается важность величины энергии триплетного уровня лиганда. Также вводится определение эмпирически найденного правила Латвы. В свою очередь, для того чтобы предоставить возможность читателю самому верифицировать энергетическое соответствие, напрашивается указание энергии основного резонансного уровня для европия в обратных сантиметрах. Впрочем, позднее, на 35 странице, этот недостаток устраняется (17250 см^{-1}).

При установлении влияния гетероатома в ароматической части дикетонного (не дикетонатного) лиганда в ряду азот-кислород-селен-теллур замещенных пятичленных гетероциклов в одном ряду с полными структурными аналогами (фуран, тиофен, селенофен, теллурифен) вместо пиррола использован N-метилированный аналог. Нужно дать пояснение необходимости данного шага.

В главе 4.3, посвященной ультрабыстрым процессам в КС, расчет скоростей релаксации возбужденных состояний лигандов производится при

помощи трехэкспоненциальной деконволюции. Не совсем понятно каким образом осуществляется отнесение полученных констант конкретным переходам $S_M \rightarrow S_N$, $S_1 \rightarrow S_N$ и $T_1 \rightarrow T_N$. Если речь идет об общем представлении о скоростях процессов, то $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$ выпадает из зависимости.

Введение дополнительного лиганда существенно усложняет исследуемые системы. В связи с этим, рассматривался ли автором подход в рамках которого для исключения вклада мультифотонной релаксации замена воды дейтеровой на этапе синтеза соответствующих соединений?

Менее значимые замечания приведены ниже в виде списка:

1. Необходимо уточнить энергию колебаний C-D (в тексте говорится о $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$).
2. На рисунке 1.1. англоязычное BET использовано вместо аббревиатуры ОПЭ, которая используется в остальной части диссертации.
3. Не хватает обозначения столбца 4 в таблице 4.
4. На странице 64 установлено, что скорость ОПЭ равна 500 с^{-1} для $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$, хотя, вероятно, должно быть $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Bphen})]$.

Некоторые опечатки:

1. Страница 7, строка 5. Использовано "состояниям" вместо "состоянием" в единственном числе.
2. Страница 7. При описании цели номер 3 написано дины вместо длины.
3. Страница 13, первый абзац. Совершенно очевидно, что автор просто опечатался при упоминании электронной конфигурации f-элементов, La ($4f^0$) и Lu ($4f^{14}$) необходимо поменять местами.
4. Страница 15, последний абзац. Обменный перенос энергии корректно пишется как Декстеровский (через e).
5. Нитрогруппа ошибочно обозначена NO_3 , вероятно, речь шла о нитратной группе NO_3^- .
6. Страница 22, начало последнего абзаца. Употреблено влияет вместо корректного влияют. Страница 23 последний абзац релаксирует.

Отмечу, что данные замечания и недостатки не портят общее впечатление от обсуждаемой работы, а также не ставят под сомнение цель работы и положения, выносимые на защиту автором.

Доступное изложение и легкость восприятия материала характеризуют качество диссертационной работы. Автореферат адекватно отражает

результаты диссертации. Результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах из списка, рекомендуемого ВАК, среди которых ведущие профильные журналы, такие как Journal of Luminescence, Dyes and Pigments и др., а также прошли апробацию в виде докладов на десяти научных конференциях.

Диссертация Коршунова Владислава Михайловича является законченной научно-квалификационной работой, которая удовлетворяет всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Коршунов Владислав Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Официальный оппонент:

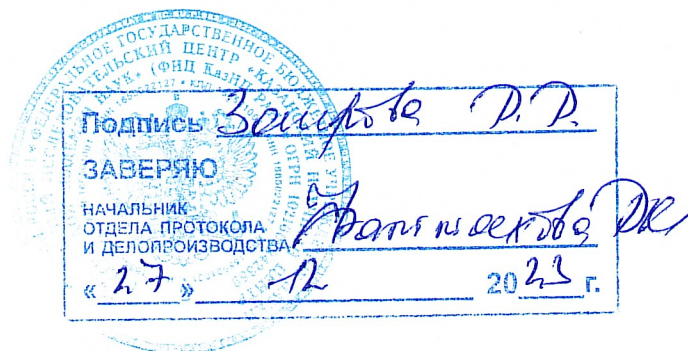
Кандидат химических наук (специальность 02.00.01), доцент

Старший научный сотрудник лаборатории физикохимии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Адрес места работы: 420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

Тел. +7(843)2739365
e-mail: rustem02@yandex.ru

27.12.2023

Заиров Рустэм Равилович



Список основных работ официального оппонента Заирова Рустэма Равилевича 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. Zairov R. et al. Phosphineoxide-Chelated Europium(III) Nanoparticles for Ceftriaxone Detection // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, № 3. P. 438.
2. Zairov R.R. et al. Role of PSS-based assemblies in stabilization of Eu and Sm luminescent complexes and their thermoresponsive luminescence // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2022. Vol. 217. P. 112664.
3. Zairov R.R. et al. Rational design of efficient nanosensor for glyphosate and temperature out of terbium complexes with 1,3-diketone calix[4]arenes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. Vol. 350. P. 130845.
4. Podyachev S.N. et al. Modulating the Inclusive and Coordinating Ability of Thiocalix[4]arene and Its Antenna Effect on Yb³⁺-Luminescence via Upper-Rim Substitution+ // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 20. P. 6793.
5. Francesco Enrichi, Michele Cassetta, Nicola Daldosso, Elti Cattaruzza, Pietro Riello, Rustem Zairov, Alberto Vomiero, Giancarlo C. Righini, Effect of the crystal structure on the optical properties and Ag sensitization of Tb³⁺/Yb³⁺ ions in silica-zirconia glasses and glass-ceramics // *Ceramics International*. 2022. P. S0272884222036173.
6. Zairov R.R. et al. Single Excited Dual Band Luminescent Hybrid Carbon Dots-Terbium Chelate Nanothermometer // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 11. P. 3080
7. Podyachev S.N., Zairov R.R., Mustafina A.R. 1,3-Diketone Calix[4]arene Derivatives—A New Type of Versatile Ligands for Metal Complexes and Nanoparticles // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 5. P. 1214.
8. Zairov R.R. et al. Terbium(III)-thiocalix[4]arene nanosensor for highly sensitive intracellular monitoring of temperature changes within the 303–313 K range // *Sci Rep*. 2020. Vol. 10, № 1. P. 20541.
9. Zairov R.R. et al. Polyelectrolyte-coated ultra-small nanoparticles with Tb(III)-centered luminescence as cell labels with unusual charge effect on their cell internalization // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 95. P. 166–173.
10. Elisabetta Fanizza, Nicoletta Depalo, Svetlana Fedorenko, Rosa Maria Iacobazzi, Alsu Mukhametshina, Rustem Zairov, Anastasio Salatino, Fabio Vischio, Annamaria Panniello, Valentino Laquintana, M Lucia Curri, Asiya Mustafina, Nunzio Denora, Marinella Striccoli, Green Fluorescent Terbium (III) Complex Doped Silica Nanoparticles // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20, № 13. P. 3139.