

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Кошелева Даниила Сергеевича на тему:

«Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-

гидразонами: синтез и люминесцентные свойства»

по специальности 1.4.1 «Неорганическая химия»

Диссертационная работа Кошелева Даниила Сергеевича относится к *актуальной* области получения функциональных координационных соединений лантанидов в качестве люминесцентных материалов, светоизлучающих компонентов OLED, а также температурных и химических сенсоров. Автором разработаны подходы к получению комплексов лантанидов с серией оснований Шиффа, а именно, с замещёнными ((E)-N-(2-((2-арилоилгидразоно)метил)фенил)-4-метилбензолсульфонамидами или 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразонами с целью изучения их (электро)люминесцентных и сенсорных свойств.

Цели и задачи работы сформулированы на основании анализа *литературы*, включающего рассмотрение представлений о фотофизике ионов лантанидов и использовании их координационных соединений для конструирования светоизлучающих устройств.

Кошелевым Д.С. получен набор из более чем семидесяти новых координационных соединений, преимущественно, с иттербием, а также с неодимом, европием, гадолинием, эрбием и лютецием, и проведено комплексное изучение фотофизических свойств полученных соединений. *Научная новизна* состоит в идентификации комплексов, обладающих высокими электролюминесцентными и термочувствительными характеристиками, оптическим откликом на сульфид-анион, низкой цитотоксичностью, возможностью связывания с биологическими объектами.

Полученные результаты определяют *теоретическую новизну* и *практическую значимость* работы – систематическое исследование широкого набора структурно-родственных соединений позволило выявить определенные

спектрально-структурные корреляции, благодаря чему полученные опорные данные могут лечь в основу конструирования новых светоизлучающих устройств, а также термо- и хемосенсорных материалов. Особый интерес представляет использование click-реакции для конструирования кинетически-инертных гетеробиметаллических комплексов с однозначным расположением лантанидных металлоцентров.

Достоверность результатов определяется тщательной характеристикой синтезированных соединений с использованием набора физико-химических *методов* анализа, включающего спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию MALDI-TOF, ИК-спектроскопию и рентгеноструктурный/рентгенофазовый анализ, а также различные оптические методы исследования.

По результатам работы *опубликованы* четыре статьи в профильных международных журналах первого уровня Белого списка научных журналов, работа *апробирована* на ряде всероссийских и международных конференций. Содержание *автореферата* полностью отражает содержание работы. Диссертация аккуратно *оформлена*, количество опечаток незначительно.

К работе имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний:

1. В Литературном обзоре было бы уместно рассмотреть конструирование и применение термо- и хемосенсорных материалов на основе лантанидных комплексов.

2. В Экспериментальной части отсутствуют выходы и аналитические характеристики синтезированных органических соединений и комплексов.

3. Исходя из спектра ЯМР на рис. 65 нельзя однозначно утверждать, что комплекс $K[Yb(LNPh_3)(L(NON)Ph)]$ является индивидуальным веществом, поскольку в его спектре присутствуют сигналы гомолигандных комплексов. Данное наблюдение противоречит моноэкспоненциальному характеру кривой затухания люминесценции как свидетельству индивидуальной природы соединения. В связи с этим, для подтверждения образования гетеролигандного комплекса как индивидуального вещества автором могла бы быть использована диффузионная спектроскопия DOSY NMR по аналогии с исследованием,

описанном в разделе 5.3. Использование спектроскопии DOSY также могло быть полезным при исследовании click-комплексов в разделе 5.7.

4. Решение задачи получения растворимых КС для конструирования OLED и биосовместимых сенсоров в общем случае требует поиска плохо совместимых друг с другом подходов к солюбилизации комплексов в органических и водных средах соответственно. ДМСО, конечно, является компромиссным растворителем, в котором было проведено исследование сенсорных свойств азидо-замещенных комплексов по отношению к сульфид-аниону, но может ли автор рассмотреть потенциальные подходы к солюбилизации его комплексов в водных средах и внутриклеточном окружении?

5. В чем причина различия в спектральном отклике комплексов $K[Yb(LN_3)_2](H_2O)_2$ и $K[Yb(LBrN_3)_2](H_2O)$ по отношению к сульфид-аниону, заключающиеся в тушении или разгорании лиганд-центрированной флуоресценции при добавлении сульфида натрия?

Замечания по оформлению:

6. На стр. 19 можно было бы привести формулы лигандов, соответствующих комплексам IIIa и IIIb.

7. Стэк ИК-спектров на рисунке 41 можно было бы развести по высоте, в представленном виде изображение неудобно для восприятия.

8. На стр. 86 можно было бы ограничиться только русскоязычными названиями компонентов LED, а не приводить еще и англоязычное название.

9. Имеется некоторое количество неудачных выражений, например «неправильный ход синтеза» (стр. 67), «наличие температурно-зависимой люминесценции КС европия *не позволило не протестировать...*» (стр. 90).

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям,

определенным п. п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Таким образом, соискатель Кошелев Даниил Сергеевич *заслуживает* присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем Федерального Государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

/ _____ /Мартынов Александр Германович

Контактные данные:

Тел. +7-903-174-6245, e-mail martynov@phychе.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия, 02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4

Подпись руки д.х.н., в.н.с., проф. РАН Мартынова А.Г. заверяю

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, кандидат химических наук

/ _____ /Варшавская Ираида Германовна

29 января 2025 г.