

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кошелева Даниила Сергеевича «Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами: синтез и люминесцентные свойства», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Изучение фотофизических свойств соединений и материалов, содержащих ионы лантанидов, является актуальной задачей современной науки. Исследования в этой области проводятся в десятках ведущих лабораторий во всем мире. Выдающиеся функциональные свойства материалов, содержащих ионы лантанидов, в первую очередь определяются уникальными особенностями их  $[Xe]4f^n$  электронных конфигураций. Особое место занимает ИК люминесценция, которая привлекает в последнее время все возрастающий интерес благодаря применению в таких важных областях как передача информации при помощи оптических волокон, светоизлучающие диоды и лазеры, преобразование солнечной энергии. Излучение ИК OLED при 750–1000 нм совпадает с окном прозрачности биологических тканей, что делает возможных их применения в биомедицинских приложениях. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, ионы лантанидов занимают особое место среди ИК излучающих материалов. В этом отношении особенно привлекательны соединения иттербия(III), которые среди всех лантанидов часто показывают наибольшие квантовые выходы фотолюминесценции. Диссертационная работа Д.С. Кошелева направлена на получение серий новых гомо- и гетерометаллических комплексов лантанидов с целью изучения влияния их состава и структуры на функциональные свойства, особенно фотофизические. Особое внимание в диссертации уделено соединениям иттербия(III). Цель диссертационной работы представляется **актуальной и практически важной**.

Диссертационная работа Д.С. Кошелева оформлена в традиционном стиле. Во введении диссертант обосновал актуальность темы исследования,

сформулировал цель работы, конкретные задачи исследования, научную новизну и практическую значимость. В литературном обзоре (глава 2), иногда очень кратко, рассмотрены особенности химии лантанидов, люминесцентные свойства комплексов лантанидов, проанализированы известные методы получения гетерометаллических комплексов лантанидов. Более подробно рассмотрены ИК излучающие OLED на основе лантанидов, прежде всего Yb(III). Данные, проанализированные в литературном обзоре, позволили автору убедительно обосновать постановку задачи (раздел 3). В экспериментальной части (раздел 4) подробно описаны методы анализа и используемое оборудование, что важно для такого рода работ. Приводятся методики синтеза оснований Шиффа и их комплексов с лантанидами, среди которых много новых соединений. По экспериментальной части имеется ряд замечаний, которые будут приведены ниже.

Раздел 5 (Обсуждение результатов) является основным, он хорошо структурирован. Известно, что комплексы лантанидов с основаниями Шиффа широко представлены в литературе. Ранее, в том числе в работах научного руководителя диссертанта, была показана перспективность использования N-замещенных (2-тозиламино)-бензилиден-иминов. Так комплексы 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоил-гидразона ранее были протестированы для биовизуализации, в качестве люминесцентных термометров и эмиссионного слоя органических светоизлучающих диодов. В настоящей работе эти исследования существенно развиты, и получена большая серия новых лигандов этого класса и комплексов лантанидов на их основе. Эти комплексы получались направлено, для того чтобы можно было сравнить влияние различных заместителей, прежде всего, на фотофизические свойства. Строение большого числа соединений надежно установлено методом монокристалльного РСА. Широко применяются высоко информативные для данного класса соединений методы масс-спектрометрии и ЯМР спектроскопии (для растворов). В результате, выполнено большое

экспериментальное исследование, которое позволило выявить некоторые закономерности. Так переход от фенилзамещенного основания Шиффа к нафтилзамещенному позволило существенно повысить эффективность электролюминесценции. Показано, что для применения в биологических приложениях наиболее перспективны соединения состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , поскольку они демонстрируют значительную растворимость, и, важно, в растворе существуют в виде одной формы. Комплексы с азидометил- и этинилзамещёнными основаниями Шиффа были успешно использованы для получения гетеробиметаллических комплексов при помощи клик-реакции. Оппонент высоко оценивает эту часть интересного исследования. Такие комплексы, содержащие различные комбинации гетерометаллов представляют интерес для изучения фотофизических свойств. Разработаны новые высокотемпературные люминесцентные термометры с хорошими характеристиками. Для ИК диапазона это второй пример после биметаллических 9-антраценатов Yb-Nd. Полученные результаты и выводы достоверны.

Основные результаты работы опубликованы в 4 международных рецензируемых журналах, доложены и обсуждены на большом числе конференций. Исследование было поддержано грантами РНФ и грантом УМНИК.

Таким образом, диссертационная работа Д.С. Кошелева выполнена на высоком научном и методологическом уровне и вносит вклад в развитие актуального направления по разработке методов синтеза и изучению влияния состава и структуры новых комплексов лантанидов на основе производных основания Шиффа на фотофизические свойства. Выносимые на защиту результаты достоверны, обладают научной новизной и практической значимостью.

По диссертационной работе имеются замечания и вопросы:

1. В экспериментальной части приводятся методики синтеза оснований Шиффа и их комплексов с лантанидами, среди которых много новых соединений. Тем не менее, для новых соединений не приведены данные химического анализа, доказывающие их чистоту (CHN анализ). Химическая чистота и фазовая чистота исключительно важны при изучении фотолюминесцентных свойств комплексов металлов. Были ли получены данные химического анализа для серии новых соединений?
2. По мнению оппонента, полезно было бы составить таблицу, включающую химические формулы всех новых лигандов и комплексов, условия их синтеза (растворитель, количества веществ, температура, время синтеза) и выход продуктов. Для синтеза комплексов лантанидов используют гидроксиды лантанидов. Насколько удобной весовой формой являются гидроксиды?
3. Для большого ряда комплексов лантанидов выполнен рентгеноструктурный анализ для монокристаллов. Эти данные, к сожалению, обсуждены совершенно недостаточно. Не обсуждаются координационные числа, координационные полиэдры, основные длины связей (какие они, обычные или необычные?). Рис. 33, 37, 38 показывающий фрагменты структур комплексов, не информативны.
4. В структуре нейтрального комплекса состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  можно ли объективно определить положение протона? Изменяются ли длины связей при переходе от этого незаряженного комплекса к анионному? Это важно, т.к. ранее, в работе [45] было показано различное поведение нейтрального и анионного комплекса в ДМСО: первый разлагается, а второй сохраняет состав.
5. Фазовая чистота изучаемых соединений сильно влияет на фотофизические свойства. Для ряда новых соединений, например для комплексов  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ , проиндифицировать дифрактограмму удалось только для одного соединения. Можно ли провести сравнение экспериментально наблюдаемых и теоретически рассчитанных

- дифрактограмм для других соединений, охарактеризованных методом монокристалльного РСА и сделать вывод об однофазности полученных образцов?
6. Почему данные монокристалльного РСА позволяют предположить (так в диссертации на стр. 66), а не прямо указывают на то, что молекулы воды не координированы с атомом лантанида?
  7. Не понятно, как был получен анионный разнолигандный комплекс с дифениламино- и фенилоксодиазол-замещёнными ( $H_2L(NON)Ph$ ) основаниями Шиффа. На стр. 96 говорится, что он был получен по стандартной методике при действии КОН на протонированный электронейтральный разнолигандный комплекс. Однако здесь же, чуть выше, справедливо говорится об образовании статистической смеси нейтральных комплексов при попытке их получения. Полезно привести масс-спектр, доказывающий образование разнолигандного комплекса и отсутствии гомолигандных комплексов в продуктах реакции. Наконец, можно ли получить данные монокристалльного РСА для этого интересного разнолигандного комплекса?
  8. С чем связана необходимость введения термина «конъюгаты» для описания гомо- и гетеробиметаллических комплексов в разделе 5.7?
  9. При интерпретации сложных  $^1H$  ЯМР спектров для Lu-Lu комплекса, полученного при кипячении в течении недели, (стр. 104) приведены свидетельства в пользу образования олигомеров. Не наблюдаются ли в MALDI-TOF спектрах сигналы, соответствующие образованию таких олигомеров? Как изменится спектр Lu-Lu комплекса, полученного при кипячении в течении 24 часов, т. е. в условиях синтеза Yb-Lu комплекса где не наблюдали образование олигомеров?
  10. Почему ТГФ назван тяжелым растворителем, стр. 57. Что означает «хеликат» на стр. 43?
  11. Квантовые выходы для описанных в диссертации соединений меняются в диапазоне 0,4-1,9%. Это типичные или даже высокие значения для

комплексов Yb(III). Тем не менее, интересно получить ответ на вопрос об абсолютной и относительной ошибке определения таких значений PLQY. Была ли проверена воспроизводимость этих результатов?

12. Диссертанту удалось на ряде примеров показать эффективность изготовленных им OLED. Насколько стабильны во времени такие полученные OLED?

13. Замечания по оформлению. Как в диссертации, так и в автореферате часто в тексте отсутствуют ссылки на рисунки и таблицы. В автореферате перепутана нумерация рисунков и таблиц. Некоторые подписи к рисункам и таблицам недостаточно информативны. В табл. 9 приведены данные по растворимости комплексов, однако не указана размерность для приведенных величин. Для рисунков, взятых из литературы, нужно указать ссылку на источник. Многие рисунки могли бы быть лучшего качества. Встречаются небрежности в написании химических формул. Например, в формулах комплексов часто используется только одна квадратная скобка (см., например, стр. 75). Это затрудняет ознакомление с диссертацией. Имеются замечания по оформлению литературы. Ссылка [56] не позволяет читателю обратиться к первоисточнику. Для журналов или приводится, или не приводится ссылка на издательство. В ряде ссылок отсутствует название статьи.

14. Небольшое замечание по номенклатуре. Термин «лантанид» широко используется, в том числе диссертантом и этим оппонентом. Тем не менее, IUPAC (Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005, p. 51) рекомендует использовать термин «лантаноид», так как окончание –ид часто используется для обозначения анионов (хлорид, сульфид и т.д.).

Отмеченные недостатки не сказываются на общей положительной оценке диссертации, которая по всем параметрам – по объему выполненного

исследования и по числу новых результатов – является законченной научной работой. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. По актуальности, важности, новизне полученных результатов, уровню и количеству публикаций диссертационная работа соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Автор работы Кошелев Даниил Сергеевич является самостоятельным, творческим исследователем, обладает необходимым набором знаний и профессиональных навыков и заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Федин Владимир Петрович,

доктор химических наук по специальности «Неорганическая химия», главный научный сотрудник ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН», профессор, член-корреспондент РАН  
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

Тел. +7 (383) 330 94 90

Я, Федин Владимир Петрович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

04.02.2025 г.

Федин В.П.

Подпись Федина В.П. удостоверяю

Главный ученый секретарь ИНХ СО РАН

Герасько О.А.