УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, доктор химических наук

_____М.Г. Киселев

«10» _____2026 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук на диссертационную работу **Романовой Ксении Андреевны** «Квантово-химическое моделирование мезогенных координационных соединений лантаноидов(III) в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Общая характеристика работы и ее актуальность.

В диссертационной работе Романовой Ксении Андреевны решается актуальная фундаментальная и прикладная задача физической химии – изучение корреляций типа «строение – свойство» применительно к мезогенным координационным соединениям лантаноидов(III) (Ln(III)) с замещенными β-дикетонами и основаниями Льюиса в надмолекулярно-организованных состояниях и при включении в полимерные матрицы с использованием методов молекулярного моделирования.

Актуальность темы не вызывает сомнений и подтверждается несколькими аспектами. Во-первых, применение теоретических подходов и инструментов моделирования обеспечивает доступ к целенаправленному подбору компонентов для получения эффективных композиционных материалов без трудоемких экспериментальных исследований. Мезогенные комплексы Ln(III) с отличительными люминесцентными и жидкокристаллическими (ЖК) свойствами перспективны для внедрения в оптоэлектронные материалы для придания им варьируемых характеристик. Их комбинирование с полупроводниковыми квантовыми точками и ЖК полимерами открывают направления к расширению параметров материалов. Во-вторых, отсутствие экспериментальных данных о молекулярном строении мезогенных комплексов Ln(III), а также сложности в интерпретации их ЖК и фотофизического поведения, обусловливают необходимость привлечения методов квантовой химии к их изучению. В-третьих, установление взаимосвязей между структурой и свойствами соединений позволяет

осуществлять разработку новых соединений с требуемыми свойствами до их синтеза, что и было реализовано в данной работе. Кроме того, представленные в диссертации результаты могут найти применение при разработке новых моделей машинного обучения для изучения координационных соединений и жидких кристаллов, а также дополнить используемые при этом квантово-химические базы данных. Работа Романовой К.А. успешно объединяет эти актуальные направления, предлагая комплексный научный подход к их решению на основе тщательного изучения физико-химических закономерностей.

В пользу актуальности и значимости проведённых исследований свидетельствует также поддержка, оказанная им Российским научным фондом, Российским фондом фундаментальных исследований, Министерством образования и науки Российской Федерации, Академией наук Республики Татарстан и другими организациями.

Особую актуальность работе придает тот факт, что в настоящее время наблюдается значительный прогресс в области создания композиционных материалов на основе различных люминофоров, однако достижение эффективных излучательных свойств для этих материалов сдерживается недостатком фундаментальных данных об особенностях протекающих с участием компонентов материалов фотофизических процессов и влиянии строения компонентов на свойства материала. Представленная диссертационная работа восполняет пробелы в данной области, предоставляя информацию для разработки материалов на основе лантаноидсодержащих люминофоров и полупроводниковых квантовых точек.

Научная новизна работы

Различные области и уровни выполненных исследований определяют многоаспектный характер научной новизны работы. В области теоретического описания автором были определены особенности молекулярного строения и надмолекулярной организации, геометрические параметры, параметры координационных полиэдров мезогенных моно- и биядерных комплексов Ln(III) с различным лигандным окружением, в том числе проявляющих ЖК свойства. Выявлены особенности влияния природы ионов Ln(III), строения лигандной оболочки и межмолекулярных взаимодействий на ЖК свойства, фотофизические характеристики и эффективность люминесценции комплексов Ln(III). Изучена взаимосвязь между параметрами полиэдров Вороного-Дирихле, величиной анизотропии молекулярной геометрии, типом проявляемого мезоморфизма и параметрами фазовых переходов. Установлены интервалы для параметра анизотропии молекулярной геометрии, необходимого для проявления мезогенными комплексами Ln(III) ЖК поведения в зависимости от выбранного подхода к моделированию геометрии молекул и надмолекулярной организации соединений. В случае биядерных комплексов подобраны мостиковые лиганды, отвечающие минимальным значениям показателя анизометрии. По результатам расчетов энергий низших возбужденных состояний комплексов с использованием различных квантово-химических методов установлено, что возбужденные состояния локализуются на отдельных лигандах, а их энергия практически не зависит от природы иона Ln(III) и присутствия других лигандов в соединении. Определены основные направления процессов внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в комплексах Ln(III) и межмолекулярного переноса энергии с участием возбужденных уровней

полимеров и лигандного окружения комплексов Ln(III), произведена количественная и качественная оценка их эффективности. Подобраны полимеры, обеспечивающие эффективные условия переноса энергии и образующие наиболее прочные связи с лигандным окружением комплексов в композиционных материалах на их основе.

В области методологии в работе были подобраны квантово-химические методы и подходы к моделированию молекулярного строения, особенностей надмолекулярной организации и ряда физико-химических свойств (энергии возбужденных состояний, спектры поглощения, ИК-спектры и др.) мезогенных моно- и биядерных комплексов Ln(III), некоторых сопряженных полимеров и сополимеров, в том числе с ЖК свойствами, полупроводниковых квантовых точек с d-элементами. В частности, были определены значения поправок Хаббарда к энергии при расчете строения и электронных свойств квантовых точек. Были отмечены особенности применения различного рода моделей машинного обучения, в том числе графового типа, при изучении молекулярного строения и надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III). Выявлены особенности подбора активного пространства орбиталей и числа состояний при моделировании энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III) и полимеров. Разработаны рекомендации к применению квантово-химических методов при моделировании взаимодействий между компонентами в люминесцентных системах и композиционных материалах на основе комплексов Ln(III), квантовых точек и полимеров.

В области прикладных исследований в работе были предложены подходы и даны практические рекомендации к разработке и способам управления люминесцентными системами и оптическими композиционными материалами на основе мезогенных комплексов Ln(III) и полупроводниковых квантовых точек в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах на основе результатов моделирования их молекулярного строения и фотофизических свойств. Подобраны полимеры для совместного применения с мезогенными комплексами Ln(III) и полупроводниковыми квантовыми точками с d-элементами в композиционных материалах, произведена оценка эффективности межмолекулярного переноса энергии возбуждения с участием возбужденных уровней полимеров и лигандного окружения комплексов Ln(III). Подобраны компоненты для создания новых композиционных материалов, усиливающие люминесценцию мезогенных комплексов Ln(III).

Для апробации полученных результатов моделирования автором были получены экспериментальные значения абсолютного квантового выхода люминесценции мезогенных комплексов Ln(III), их ИК-спектры, спектры поглощения, возбуждения и люминесценции. При непосредственном участии автора изучены особенности ЖК и люминесцентного поведения соединений, в том числе в составе композиционных материалов с некоторыми полимерами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в углублении области знаний физической химии о молекулярном строении, особенностях надмолекулярной организации и фотофизических свойствах координационных соединений Ln(III), фазовом поведении мезогенных комплексов Ln(III). В работе на основе результатов квантово-химических расчетов и данных молекулярного моделирования были предложены теоретические

подходы к изучению молекулярного строения, надмолекулярной организации и фотофизических свойств мезогенных комплексов Ln(III) с различным лигандным окружением, в том числе проявляющих ЖК свойства, которые, наряду с методикой расчета возбужденных состояний и теоретических значений квантового выхода люминесценции, позволяют направленно моделировать и предсказывать фотофизические свойства комплексов до их синтеза, дорогостоящих и трудоемких экспериментальных физико-химических исследований. В работе был проведен анализ и оценка влияния строения лигандного окружения комплексов Ln(III), природы иона Ln(III) и межмолекулярных взаимодействий на проявление ЖК свойств, тип ЖК фаз, параметры фазовых переходов в ЖК состояния, фотофизические свойства и эффективность люминесценции соединений. Полученные в работе результаты по моделированию молекулярного строения и физико-химических свойств мезогенных комплексов могут дополнить базы данных по лантаноидсодержащим соединениям и жидким кристаллам.

Практическая значимость работы заключается в применении результатов научных исследований для определения взаимосвязей между молекулярным строением, особенностями надмолекулярной организации и фотофизическими свойствами мезогенных комплексов Ln(III). На основе результатов моделирования были предсказаны новые мезогенные моно- и биядерные комплексы Ln(III), которые могут потенциально продемонстрировать ЖК и эффективные люминесцентные свойства. Полученные автором теоретические результаты и разработанные методологические подходы сокращают материальные и временные затраты при поиске эффективных люминесцентных систем и создании оптических композиционных материалов с участием мезогенных комплексов Ln(III) и полупроводниковых КТ в полимерных матрицах и в надмолекулярно-организованных состояниях для применения в светодиодах, различных источниках света, устройствах отображения информации и т. д.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности является полным. Тематика работы, цели, задачи и методы исследования непосредственно относятся к области специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), в частности, к таким ее разделам как строение вещества, фотохимия, изучение фазовых равновесий.

Проведенные исследования полностью соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

- п.1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

- в части п.4. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов;

- в части п.11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре … химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе … жидкокристаллических матрицах.

Глубокое изучение особенностей молекулярного строения, надмолекулярной организации и фотофизических свойств мезогенных координационных соединений Ln(III),

полупроводниковых квантовых точек и особенностей создания композиционных материалов на их основе составляют ядро физико-химических исследований и соответствуют стандартам специальности.

Обоснованность и достоверность результатов

Достоверность и научная обоснованность полученных в диссертационной работе результатов и заключений не подлежат сомнению, так как подтверждаются сопоставлением и согласованностью данных, полученных с использованием комплекса квантово-химических методов моделирования (теория функционала плотности с различными функционалами, метод полного активного пространства орбиталей, квазивырожденная теория возмущений, *ab initio* молекулярная динамика, межатомные потенциалы машинного обучения и др.) и экспериментальных физико-химических методов исследования (спектры поглощения, данные ИК- и ЯМР-спектроскопии, энергии возбужденных состояний, значения квантового выхода люминесценции и др.), а также литературными экспериментальными и теоретическими сведениями.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе:

1. Учитывая сложное геометрическое строение исследуемых в диссертации соединений и потенциальную проблему выхода за рамки области применимости для потенциалов машинного обучения, интересно следующее: проводил ли автор анализ того, какая доля координационных соединений лантаноидов(III), исследованных в диссертации, содержится в обучающем наборе примененных потенциалов машинного обучения. Кроме того, представляет интерес оценка того, какой процент соединений из обучающего набора имеет высокую структурную схожесть с объектами из диссертации (например, с использованием коэффициента Танимото для лигандов или метрик пространственного строения для координационных узлов).
2. С какими физико-химическими факторами связаны нестабильность и искажение координационного узла (вплоть до диссоциации лигандов) при МД моделировании с использованием машинно-обученного потенциала orb-d3-v2? За счет каких особенностей архитектуры моделей eqV2-M, PET-MAD и UMA удается эффективно сохранить координационное окружение ионов Ln(III) и адекватно описать мезоморфную надмолекулярную организацию?
3. Для оценки точности квантово-химических расчетов методом DFT автор сравнивает значения длин связей для исследуемых комплексов, полученные из РСА и DFT, с помощью анализа регрессионных уравнений. По близости значения коэффициента детерминации к единице автор заявляет, что «использованная в расчете методика позволяет предсказывать геометрию комплексов Ln(III) с достаточной степенью точности». Однако для более корректного сопоставления результатов между собой необходимо учитывать также среднюю абсолютную погрешность (MAE) и среднеквадратичное отклонение (RMSD).
4. Для оценки правомерности принятого в работе подхода, при котором энергия триплетного состояния (T_1) комплекса оценивается исключительно по значению T_1 подуровня свободного лиганда, представляется целесообразным определение энергии T_1 непосредственно для

координационного соединения целиком. Проводилось ли подобное сопоставление и насколько выражено смещение триплетного подуровня по энергии при координировании лиганда ионом лантаноида?

5. Проводилась ли регистрация фосфоресценции синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) в области ~1276 нм для растворов или твердофазных образцов исследуемых комплексов? Оценивалась ли способность данных соединений к фотосенсибилизации генерации $^1O_2$? Оценивались ли автором значение энергии $T_1 - S_0$ электронного перехода для исследуемых комплексов, а также эффективность спин-орбитального взаимодействия, определяющего скорость интеркомбинационной конверсии $S_1 - T_n$?

Данные замечания носят частный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, а скорее указывают на направления для дальнейших исследований.

Публикации и личный вклад соискателя

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 70 печатных работах, включая 38 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертации, 2 монографии и 30 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Публикации выполнены в таких ведущих международных журналах как Journal of Molecular Liquids, Dalton Transactions, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Physical Chemistry A, Inorganic Chemistry, Journal of Coordination Chemistry, ChemistrySelect, International Journal of Quantum Chemistry и др., что свидетельствует о соответствии уровня исследований мировым стандартам.

Личный вклад автора в полученные результаты является определяющим на всех этапах работы – от формулировки цели и задач исследования до выбора подходов к их решению, проведения исследований, квантово-химических расчетов, анализа результатов и их обобщения, формулирования выводов. Экспериментальные данные были также получены автором лично или при непосредственном участии.

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Заключение.

Диссертационная работа Романовой Ксении Андреевны «Квантово-химическое моделирование мезогенных координационных соединений лантаноидов(III) в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема по применению методов квантово-химического моделирования при создании люминесцентных материалов на основе мезогенных координационных соединений Ln(III), имеющая важное значение для физической химии.

В работе комплексом современных физико-химических и квантово-химических методов впервые представлены результаты моделирования молекулярного строения и ряда физико-химических свойств мезогенных моно- и биядерных комплексов лантаноидов(III), в том числе в надмолекулярно-организованных состояниях и в среде полимерных матриц.

Содержание диссертации соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор – Романова Ксения Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа «Квантово-химическое моделирование мезогенных координационных соединений лантаноидов(III) в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах» Романовой Ксении Андреевны, автореферат и отзыв были рассмотрены, обсуждены и одобрены на совместном заседании научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» и научно-исследовательского отдела 1 «Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов» ИХР РАН (Протокол № 12 от 11 ноября 2026 г.).

Отзыв составили:

профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник и руководитель научной группы «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных систем» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Колкер Аркадий Михайлович

кандидат химических наук, руководитель лаборатории «Компьютерный синтез химических соединений», старший научный сотрудник Лаборатории «Химия и молекулярная фотоника дипиррометеновых красителей и люминофоров» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Ксенофонтов Александр Андреевич

Адрес организации: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Электронный адрес: adm@isc-ras.ru

Телефон: +7 (4932)336259

Вход. № 05-9241
«19» 11 2026 г.
подпись