

ОТЗЫВ

официального оппонента Тайдакова Ильи Викторовича на диссертационную работу Поляковой Светланы Константиновны «Комплексы редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с органическими лигандами зарекомендовали себя как перспективные материалы для люминесцентных приложений. Их ключевое преимущество заключается в способности ионов лантаноидов генерировать узкополосное излучение в широком спектральном диапазоне от видимой до ближней инфракрасной области, которое может быть использовано при создании монохроматических источников излучения для дисплеев, лазерных систем, флуоресцентных зондов и устройств волоконной оптики. В достижение высокой эффективности люминесценции ионов лантаноидов существенный вклад вносит их лигандное окружение, которое посредством антенного механизма переноса энергии сенсibiliзирует эмиссию Ln(III). Вместе с тем, органические лиганды играют определяющую роль в формировании свойств комплексов для их практического применения (термическая стабильность, летучесть, растворимость и др.). Таким образом, систематический поиск и дизайн лигандов является важной задачей для получения люминесцентных органолантаноидных материалов с заданными свойствами.

Диссертационная работа Поляковой С.К. посвящена разработке новых люминесцентных комплексов РЗМ. Особенностью работы служит использование в качестве лигандов соединений с протяженной конденсированной ароматической системой. Координационная химия РЗМ с такими лигандами является малоизученной областью. В то же время использование полициклических ароматических лигандов позволило существенно расширить круг координационных соединений РЗМ, представляющих как фундаментальный интерес, так и имеющих перспективы практического применения в различных областях фотоники. В связи с этим выбранная тематика работы представляется весьма актуальной и практически значимой.

Научная и практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке синтетических подходов к получению координационных и металлоорганических соединений РЗМ на основе лигандов с протяженной π -системой. Для представленных соединений установлено строение и подробно исследованы фотофизические свойства. На примере ряда комплексов продемонстрирована возможность их потенциального применения в качестве активных слоев в энергопреобразующих устройствах, что определяет перспективность их использования в оптоэлектронных приложениях.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (277 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов), списка сокращений и приложения. Диссертация изложена на 158 страницах и включает в себя 91 рисунок, 16 схем, 5 таблиц.

Во **введении** сформулированы актуальность выбранной темы, цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, обобщающий сведения о люминесцентных координационных комплексах РЗМ на основе наиболее часто используемых β -дикетонатных и карбоксилатных лигандов, содержащих полициклические ароматические заместители. Отдельно рассмотрены комплексы РЗМ с оксихинолином, структурная единица которого лежит в основе рассматриваемых в работе лигандов. В обзоре систематизированы методы синтеза, структурные особенности и фотофизические свойства данных соединений, проанализированы перспективы их применения.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из четырех разделов. В первых трех разделах рассматриваются координационные комплексы РЗМ на основе полициклических N,O-хелатных лигандов с различной протяженностью ароматической системы, а именно гидроксibenзохинолина и замещенных производных гидроксиакридина, гидроксibenзофенантролина. В четвертом разделе приведено описание металлоорганических соединений лантаноидов с периленом.

Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В каждом разделе поэтапно описано исследование комплексов с отдельным типом лигандов – от методики синтеза и детальной структурной, спектроскопической характеристики до тестирования возможности потенциального применения соединений на модельных устройствах. Основным методом синтеза координационных комплексов заключается в проведении реакций метатезиса с использованием в качестве стартовых реагентов триссилиламидных или циклопентадиенильных производных РЗМ. В свою очередь металлоорганические соединения были получены в ходе окислительно-восстановительных, а также обменных реакций двухвалентных производных лантаноидов с периленом. Рассмотренные в работе комплексы подробно охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа. Главное внимание в этой главе уделено фотофизическим свойствам полученных соединений: изучено люминесцентное поведение как в растворе, так и в твердом состоянии, определены временные характеристики люминесценции, предложены схемы передачи энергии возбуждения от лиганда к ионам лантаноидов, установлена зависимость структура-свойство. В первом и третьем разделе автор приводит результаты по исследованию электролюминесцентных и фотовольтаических свойств комплексов.

В **третьей главе** (экспериментальная часть) содержится описание методик синтеза замещенных акридинатных, бензофенантролинатных лигандов и комплексов редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами. В этой главе приведены результаты физико-химического анализа, доказывающие состав и структуру полученных соединений, также перечисляются использованные в работе реактивы и методы физико-химических исследований.

Выводы диссертации обоснованы и соответствуют проведенным исследованиям.

Оценивая диссертационную работу Поляковой С.К. в целом, можно заключить, что она представляет собой законченное исследование, сочетающее экспериментальные методы металлоорганической химии с современными методами физико-химического анализа и

люминесцентной спектроскопии, выполненное на достойном уровне. Получен большой массив экспериментальных данных, предложены непротиворечивые объяснения наблюдаемых закономерностей, показан потенциал практического применения полученных соединений.

Вместе с тем по работе имеется ряд **замечаний и уточняющих вопросов**:

1. Хотелось бы видеть обзор литературы, более сфокусированный на объекты, исследованные непосредственно в диссертационной работе. Также, вероятно, было бы хорошо уделить больше внимания продумыванию его структуры. Интересную таблицу ранее изученных дикетонатных лигандов (стр. 4) следовало бы дополнить ссылками на оригинальную литературу.
2. На стр. 17 указывается, что дикетонатные комплексы, как правило, чувствительны к влаге и кислороду воздуха, и требуют заключения в матрицу. В общем случае это не так, данные соединения совершенно стабильны на воздухе и при отсутствии интенсивного облучения могут сохраняться годами без изменений.
3. При описании результатов, полученных в работе 177 (стр. 53) автор не вполне разобрался с наблюдаемым эффектом. Эффективность 100,8 % (по отношению к тем, которые образуются согласно спиновой статистике) процентов обносится только к триплетным экситонам (а не ко всем экситонам, как указано), так как дополнительная часть их образуется за счет синглетного деления (singlet fission).
4. На стр. 60 приводится атрибуция ряда полос в спектре, как $n-\pi^*$ переходов, с несвязывающей ϕN -орбитали атома азота на разрыхляющую $\psi \pi^*$ -орбиталь. Неясно, на основании чего сделано такое отнесение. Там же есть странное обозначение ILST – вероятно, ILCT.
5. На стр. 61-62 приводятся результаты расчетов параметров Ω и времени жизни иона Sm^{+3} в рамках теории Джадда-Офельта, полученные из спектров поглощения нелюминесцентного комплекса 8. Не совсем понятно, какой в этом практический смысл – если экспериментально невозможно измерить наблюдаемое время жизни для иона Sm^{+3} в том же комплексе, так как он не обладает люминесценцией, и сравнить теоретические и экспериментальные значения, чтобы оценить внутренний квантовый выход и эффективность сенсбилизации.
6. В работе указано, что в ряде случаев использовались квантово-химические расчеты, однако нигде их результаты в явном виде не приведены.
7. Стр.65 – отсутствие структуры полосы при 980 нм в спектре люминесценции комплекса Yb^{3+} при съемке на одном из приборов скорее является следствием его неправильной настройки, чем низкой чувствительности, как объясняет автор. При слабом сигнале и широких щелях линия не разрешается, в таком случае следует увеличивать время накопления, а не ширину щели.
8. Стр. 79. Следует очень аккуратно говорить о возможности отнесения полос в спектрах соединения Na(33) к эмиссии именно кето- и енольной формы, а также реализации процесса ESIPT, так как для этого требуется больше спектральных данных (кинетические данные и время-разрешенные спектры), чем приведено.
9. Стр. 87, схема 14 – в одном из лигандов отсутствует кратная связь в среднем цикле, что вызывает недоумение. Очевидно, это ошибка, лиганд не гидрируется в процессе реакции образования комплекса.

10. По всему тексту работы (например, стр 15, 40, 41, и в выводах, стр. 120) неверно обозначено напряжение в вольтах. Во всех местах написано «Вт», что на самом деле обозначает ватты, а должно быть «В».
11. В списке работ автора, приведенного на стр. 120 неверно расставлены ссылки. Написано, что работы имеют номера ссылок 270-271, на самом деле 271-277.
12. В работе встречается довольно большое количество некорректных терминов, опечаток, неудачных выражений. Следовало бы более тщательно проверить текст на такие ошибки и общую связанность.

Указанные замечания и вопросы, однако, не затрагивают основных выводов и итогов работы.

Диссертационная работа Поляковой С.К. является законченным научным трудом и соответствует основным положениям диссертации и требованиям ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации и достаточно полно отражает основные моменты проведенного исследования. Материалы диссертационной работы отражены в 7 статьях в журналах, индексируемых Scopus, WoS и рекомендованных ВАК, и 9 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Считаю, что диссертационная работа по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, по объему исследований, степени достоверности и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г, №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Полякова Светлана Константиновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

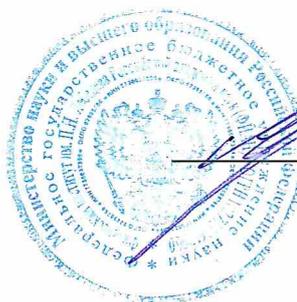
доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия,
высококвалифицированный ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физического института
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
22.12.2025 г


Тайдаков И.В.

Адрес:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.
П.Н. Лебедева Российской академии наук
e-mail: tajdakoviv@lebedev.ru

Подпись д.х.н. Тайдакова И.В. заверяю
ученый секретарь ФИАН РАН, к.ф.-м.н.
22.12.2025 г



Колобов А.В.