

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Поляковой Светланы Константиновны на тему: «Комплексы редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа С. К. Поляковой посвящена разработке люминесцентных материалов на основе комплексов редкоземельных металлов с функционализированными полициклическими гетероароматическими лигандами, синтезу, исследованию строения и фотофизических свойств таких комплексов. Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Актуальность темы представленной диссертации определяется необходимостью разработки новых люминесцентных материалов с улучшенными фотофизическими свойствами. Существующие ограничения при практическом применении соединений лантаноидов, связанные с низкими молярными коэффициентами экстинкции $f\text{-}f$ переходов ($\epsilon \leq 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), обуславливают актуальность поиска новых эффективных органических лигандов-антен, позволяющих проводить не прямое возбуждение люминесценции ионов РЗЭ. Использование полициклических гетероциклических ароматических систем как основы для дизайна N,O-хелатных лигандов на основе оксихинолинового фрагмента представляет собой актуальное направление исследований. Расширение спектра применения люминесцентных комплексов РЗМ в органических светодиодах и фотовольтаических ячейках обуславливает практическую значимость данного исследования.

Не вызывает сомнений **научная новизна** диссертационной работы С. К. Поляковой. Получены принципиально новые люминесцентные комплексы редкоземельных металлов с неизвестными ранее лигандами на основе полициклических ароматических систем:

- Синтезированы и охарактеризованы комплексы скандия, лантана, самария, гадоиния, иттербия с 1,3-ди-трет-бутил-7-метилакридин-4-олом и 1,3-ди-трет-бутил-7-бромакридин-4-олом. Продемонстрирована роль заместителей в ароматическом ядре (метильная группа и и бром) в изменении фотофизических свойств исследованных комплексов РЗЭ.

- Впервые синтезированы комплексы лантаноидов (La, Sm, Gd, Er, Yb) с 8,10-ди-трет-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-олом .

- Синтезирован ряд гомолигандных бензо[h]хинолин-10-олом на примере всех членов ряда кроме прометия и лютеция. Обнаружена двухполосная лиганд-центрированная люминесценция, связанная с кето- и енольными формами бензо[h]хинолинатного лиганда (BQ), с квантовыми выходами до 8%. Продемонстрирована высокая эффективность скандиевого комплекса Sc(BQ)₃ в качестве эмиттера в модельном OLED-устройстве.

- Впервые получены гетеролигандныециклопентадиенил- бензо[h]хинолинатные комплексы Ln(BQ)₂Cp(DME) (Ln = La, Nd, Sm, Gd). Показана возможность целенаправленного управления люминесцентными свойствами путем варьирования лигандного окружения металла. Установлена энергия триплетного уровня BQ лиганда (18 800 см⁻¹).

- Синтезированы первые металлорганические комплексы лантаноидов (Nd, Dy, Sm) с анион-радикалом и дианионом перилена. Установлены различные формы координации периленового лиганда в зависимости от природы иона РЗЭ. Обнаружена эксимерная люминесценция перилена в комплексах Nd и Dy и f-d люминесценция Sm²⁺ в комплексе самария.

Практическая значимость диссертационной работы определяется разработкой методик синтеза новых люминесцентных материалов на основе комплексов РЗМ и демонстрацией их практического применения в оптоэлектронных устройствах. Выявленная способность комплекса Sc(BQ)₃ обеспечивать высокую яркость электролюминесценции (1593 кд/м²) определяет его возможную перспективность для использования в качестве эмиттера в OLED-устройствах. Обнаруженные фотовольтаические свойства комплекса La(AcrBr)₃(DME) свидетельствуют о возможности применения синтезированных соединений в фотовольтаических ячейках.

Диссертационная работа С. К. Поляковой построена логично и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (277 источников). Работа изложена на 158 страницах печатного текста, содержит 91 рисунок, 16 схем и 5 таблиц.

В литературном обзоре автор обсуждает известные подходы к синтезу и применению комплексов редкоземельных металлов на основе различных классов лигандов: β -дикетонатов, карбоксилат-анионов и оксохинолинов.

К числу наиболее существенных научных результатов работы можно отнести следующие:

- Разработка методик синтеза новых оксиакридинатных комплексов $Ln(ActMe)_3(DME)$ и $Ln(ActBr)_3(DME)$, позволивших выявить влияние электронных эффектов заместителей на люминесцентные свойства комплексов.

- Установление способности π -электронной системы 8,10-ди-трет-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-олятного лиганда обеспечивать эффективную сенсбилизацию люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , что открывает новые возможности в разработке люминесцентных материалов с эмиссией в инфракрасной области.

- Синтез широкого ряда бензохинолиноватных комплексов и демонстрация высокой эффективности их люминесценции в растворе и твердой фазе, включая возможность фосфоресценции гетеролигандных аналогов.

- Впервые выполненный синтез комплексов редкоземельных металлов с периленом и установление механизмов их люминесценции, включая обнаружение f-d люминесценции Sm^{2+} .

- Получение и характеристика модельных OLED- и OPV-устройств на основе синтезированных комплексов.

Диссертанткой проведено комплексное и систематическое исследование. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В работе использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования: элементный анализ, комплексонометрическое титрование, ИК-спектроскопия, 1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, времяпролетная масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI-TOF), рентгеноструктурный анализ, электронная спектроскопия поглощения, циклическая вольтамперометрия. Все эти методы позволили всесторонне охарактеризовать как синтезированные исходные органические лиганды, так и комплексы РЗЭ.

Представленная диссертационная работа не содержит замечаний принципиального характера. Вместе с тем имеется несколько замечаний, главным образом касающихся представления результатов:

1. На странице 66 в разделе 2.1., где обсуждается отсутствие люминесценции в случае бромзамещенных оксиакридинатных комплексов. Краткое пояснение «Можно предположить, что существенное различие в эффективности люминесценции объясняется различными заместителями в полициклическом фрагменте лигандов. Введение атома брома нарушает планарность системы и приводит к снижению сопряжения, что существенно влияет на люминесцентные свойства.», в целом, мало объясняет наблюдаемые различия в свойствах. Тем более странно, чтобы введение брома как заместителя в ароматическую систему столь существенно влияло на геометрию ароматической системы и сопряжение в ней. Дополнительное обсуждение механизма дезактивации люминесценции в бромзамещенном комплексе могло бы пролить свет на причины утраты лиганд-центрированной люминесценции.
2. Несколько спорной представляется интерпретация спектров комплексов РЗЭ с ВQ-лигандом (стр. 78 и далее). Вопрос о внутримолекулярном переносе протона в возбужденном состоянии имеет смысл лишь в случае протонированной формы лиганда, кроме того вопрос существования необходимого возбужденного состояния с должным временем жизни представляется небесспорным. На мой взгляд, рациональнее было бы обсуждать наблюдаемые явления в терминах наличия двух таутомерных форм, что вполне логично для ВQ-аниона.
3. Раздел 2.4., при несомненном его интересе с точки зрения химии лантанидоорганических соединений, несколько выбивается из общей идеи и основного содержания диссертации.
4. Не слишком удачная нумерация соединений, а именно присвоение различных номеров аналогичным (часто изоструктурным) соединениям РЗЭ сильно затрудняет восприятие текста. Лучше было бы нумеровать более общепринятым способом (L_n №№), с расшифровкой металла ($L_n = \dots$).
5. Следует также отметить ряд неудачных выражений:

Стр. 68 "можно рассматривать как суперпозицию 8'-гидроксихинолина и 1,10-фенантролина"

Стр. 69 "тридентатно связанными лигандами" - должно быть k³-связанными

Стр. 73 "Окислительно-восстановительные свойства органических лигандов играют важную роль в люминесцентных процессах..."

Стр. 73 "Установлено, что фенольный фрагмент лиганда способен участвовать в реакциях окисления, тогда как фенантролиновый участвует в реакциях восстановления."

Стр. 76 "Таким образом, координационное окружение катиона металла представляет собой усеченную квадратную антипризму, а координационное число равно 7." Усеченная квадратная антипризма – это одно из Архимедовых тел, - многогранник, имеющий 32 вершины, 48 ребер и 18 граней и явно не имеет отношения к описываемому случаю.

Стр. 77 "имеют параллельно-смещенную ориентацию"

Стр. 77 "соседние молекулы расположены почти перпендикулярно друг другу."

Стр. 94 Заключительная фраза-вывод в разделе 2.3.: «Таким образом замена одного лиганда в гомолептических комплексах Ln³⁺ кардинально меняет не только строение соединений, но и их фотофизические свойства.» слишком очевидна для того, чтобы служить выводом или обобщением.

Стр. 118. В описании данных элементного анализа в синтезах K(Per)(DME)₄ (41), LnI(Per)L_n, n = 2,4, L = thf, dme (39, 40, 42) пропущено содержание водорода. Справедливые комментарии автора о плохой воспроизводимости элементных анализов не отменяют необходимости приводить полученные данные. Для комплекса самария зачем-то указано расчетное содержание кислорода.

Несмотря на указанные замечания, которые не снижают ценность проведенного исследования и общую высокую оценку работы, диссертационная работа представляет собой значительный вклад в химию люминесцентных комплексов редкоземельных металлов.

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:

доцент факультета химии

Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

«Национальный исследовательский университет

«Высшая школа экономики»

кандидат химических наук

Специальность 02.00.08 Химия элементоорганических соединений

/ Дмитрий Михайлович Ройтерштейн /

Почтовый адрес: Покровский бульвар, д.11,
Москва, Россия, 109028

Телефон: +7 (495) 531-00-00 доб. 22823

Адрес электронной почты: drojtershtejn@hse.ru

29 декабря 2025 г.

