

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации
Поляковой Светланы Константиновны
«Комплексы редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8.
Химия элементарорганических соединений

Создание люминесцентных материалов с использованием люминесценции ионов лантаноидов неотделим от решения задачи по дизайну комплексов, направленного на максимальное повышение эффективности фотоэмиссии для комбинации «Ln + лигандное окружение». Решение этой задачи, которая находится на стыке фундаментальной науки и реальных технологий, подразумевает взаимозависимый подбор лигандного окружения и конкретного металла, который обеспечивает эффективное поглощение и передачу энергии с последующей сенсibilизацией иона Ln и минимизацию безызлучательных потерь. В работе Поляковой С.К. эта задача решается на примере практически полного набора редкоземельных элементов (РЗЭ: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) и полициклических ароматических лигандов – производных 8-гидроксихинолина (всего 4 соединения) и периленом.

В результате проведенных Поляковой С.К. исследований были синтезированы новые комплексы с 1,3-ди-трет-бутил-7-метилакридин-4-олом (HAc^{Me}), 1,3-ди-трет-бутил-7-бромакридин-4-олом (HAc^{Br}), 8,10-ди-трет-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-олом (Hbphen) и 10-гидроксibenzo[h]хинолином (HBQ) и периленом (Per). Показано, что N,O-хелатные лиганды способны сенсibilизировать люминесценцию Ln(III), при этом лиганды с более развитой π -системой эффективно сенсibilизируют Ln(III), излучающих в БИК (ближней инфракрасной) области. Автор предлагает схему передачи энергии возбуждения от лиганда к Ln(III), рассматривая различные сценарии, в том числе, процессы переноса заряда между лигандами. Комплексы с периленом в качестве лиганда получены впервые для Nd, Dy, Sm и показано, что форма существования самого лиганда и степень окисления металла являются связанными параметрами.

Вновь полученные соединения были полностью охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, а именно элементного анализа; комплексонометрического титрования; спектроскопии ЯМР, ЭПР и ИК; времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией; рентгеноструктурного анализа. Фотофизические свойства исследовались методами электронной спектроскопии в УФ, видимом и БИК диапазонах. На примере комплекса $[\text{Sc}(\text{BQ})_3]$ была продемонстрирована возможность использования полученных комплексов в качестве эмиссионных слоев в OLED устройстве.

Поскольку понимание взаимосвязи «природа лигандов/свойства комплексов» является ключевым для контроля над люминесцентными свойствами, то работа Поляковой С.К., демонстрирующая положительные результаты в области методов синтеза, установления строения и исследования функциональных свойств новых комплексов РЗЭ на основе лигандов, несущих конденсированную ароматическую систему, вносит вклад как в фундаментальные представления о химии этого класса соединений, так и в потенциальное развитие технологий эффективной конверсии энергии.

Замечания по тексту автореферата:

1. Стр. 4. «Целью диссертационной работы являлась разработка **новых люминесцентных материалов** ..., их синтез, исследование строения и фотофизических свойств». Но в автореферате не упоминаются материалы. Также не вполне понятно, как можно исследовать **строение материала**, исходя из парадигмы самой работы.
2. Вопрос общего характера. Почему в набор лигандов был включен перилен? Эта молекула не вписывается в ряд N,O-доноров и комплексы на ее основе закономерно обладают совершенно другими свойствами.
3. На стр. 5 указано, что «Синтез целевых соединений проводился в вакууме с использованием стандартной техники Шленка», однако далее по тексту описывается только растворный синтез комплексных соединений РЗЭ.

4. Стр. 5. В списке методов исследования приведена цикловольтамперометрия, но нигде в тексте автореферата не упоминаются электрохимические характеристики комплексов и/или органических производных и их связь с люминесцентными характеристиками.
5. Стр. 7,8. Так кто из коллег производил квантово-химические расчеты, д.х.н. Кетков С.Ю. и к.х.н. Жигулин Г.Ю., или д.х.н. Шестаков А.Ф.?
6. По всему тексту упоминается соединение DME, но нигде не дана расшифровка этой аббревиатуры и ее русскоязычного варианта ДМЭ (это ведь одна и та же молекула?).
7. Стр. 11. Что такое «OVP-устройство»? Также обсуждение интенсивности поглощения света не сопровождается демонстрацией электронных спектров соответствующих соединений.
8. На стр. 15 указано, что «Триплетный уровень BQ лиганда не удалось установить из-за отсутствия фосфоресценции гадолиниевого комплекса» (вероятно, речь идет о комплексе состава $[Ga(BQ)_3]$). Однако, на стр. 17 сказано, что «Для определения триплетного уровня лиганда BQ были получены спектры фотолюминесценции комплекса $Gd(BQ)_2Sr(DME)$ при 300 и 77 К». Не может ли это означать, что автором был установлен триплетный уровень Sr лиганда? В этом случае, вывод 4 нуждается в пересмотре.
9. Стр. 21. Была ли доказана эксимерная природа люминесценции соответствующих комплексов перилена при помощи анализа спектров возбуждения?
10. Стр. 22. Раздел «Выводы» по содержанию и изложению, скорее представляет собой «Результаты».

Приведенные вопросы носят технический характер и не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленная задача выполнена, защищаемые положения обоснованы. Результаты исследований представлены в 7 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых изданий в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, и в тезисах 9 докладов на профильных конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

В диссертационной работе Поляковой С.К. содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития элементоорганической химии, как отрасли знаний. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а ее автор, Полякова Светлана Константиновна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Грачева Елена Валерьевна

Доктор химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Университетский пр., д. 26
г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф, 198504
e-mail: e.grachova@spbu.ru
web: <https://go.spbu.ru/egrachova>

