

УТВЕРЖДАЮ

И. о. директора ФГБУН
Института неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, д. х. н.,
профессор РАН



К. А. Брылев

29 декабря 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН

на диссертационную работу Светланы Константиновны Поляковой «Комплексы редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 — химия элементоорганических соединений

Актуальность работы С. К. Поляковой определяется все возрастающей ролью люминесцентных материалов в нашей жизни, и тем значительным вкладом, который вносят в эту область соединения редкоземельных элементов (РЗЭ). Люминесцентные материалы на основе ионов РЗЭ широко используются для освещения, индикации, передачи и обработки информации, как чувствительные элементы в составе различных сенсоров. Каждая область применения предъявляет свои требования к люминесцентным характеристикам соединений РЗЭ, которые во многом определяются координационным окружением иона. Для создания подходящих характеристик необходим подбор лигандов, обладающих хорошими антенными свойствами, простотой функционализации, возможностью модификации для достижения необходимых параметров энергетических уровней, а также очень важно понимание возможностей комплексообразования таких лигандов с катионами РЗЭ. Именно такие задачи решает представленная работа.

Рассматриваемые в работе лигандные системы напоминают хорошо известные оксихинолилат-анионы, но не исследовались ранее в качестве лигандов для широкого ряда комплексов лантаноидов. Эти полициклические системы легко синтезируются из простых предшественников, допускают возможность функционализации донорными или акцепторными группами, позволяют предсказуемо получать комплексы с катионами РЗЭ с типичным для N,O-донорных лигандов строением координационного узла. Отработанные способы получения легко допускают возможность расширения на широкий круг близких по строению лигандов и комплексов. Новые данные о люминесценции широкого круга соединений могут послужить хорошей основой для будущего дизайна люминесцентных материалов на основе комплексов подобного строения.

Масштаб работы определяется исследованием пяти различных лигандов с четырьмя типами каркасов, для каждого из которых получены комплексы с представительным рядом

лантаноидов, а для некоторых получены комплексы вообще со всеми катионами устойчивых РЗЭ. Руками автора была проделана огромная экспериментальная работа, в ходе которой отрабатывались необходимые методики, и для некоторых типов комплексов было опробовано до трех различных способов синтеза. В итоге это позволило получить большинство комплексов в виде фаз высокой чистоты, надежно подтвердить их строение, и провести все необходимые фотофизические исследования. Далеко не во всех случаях Светлане Константиновне повезло получить хорошие кристаллы и узнать структуру по данным РСА; во многих случаях пришлось использовать дополнительные методы, такие как масс-спектрометрию, для подтверждения строения соединений. Это, с одной стороны, усложнило работу, но с другой стороны, существенно расширило научный кругозор автора, сделало работу более представительной и красивой. Результаты опубликованы в семи статьях в уважаемых научных журналах и представлены широкой аудитории на девяти конференциях различного уровня.

Обзор литературы описывает современную химию координационных соединений РЗЭ с полициклическими хромофорными лигандами, координирующимися различными N- и O-донорными фрагментами, и охватывает литературу до 2025 года. Большой объем информации хорошо структурирован и распределен по различным разделам, посвященным отдельно модификации отдельных заместителей в дикетонатном лиганде, дополнительных нейтральных лигандов, а также носителей (то есть, второй координационной сферы). Отдельное внимание уделено описанным в литературе примерам использования комплексных соединений в качестве OLED-устройств, а также для других реальных применений, таких как фотодинамическая терапия, люминесцентная термометрия. Раздел написан почти безукоризненным языком, что позволяет разобраться в основных идеях многочисленных работ в этой области. Непосвященному читателю может быть неочевидна широта охвата обзора; так, остается вопрос, обсуждаются ли все известные β -дикетонатные лиганды данного типа, известные в комплексах с РЗЭ (с. 11, подпись к рис. 1) или только отдельные их примеры? На этом же рисунке фенантроновые заместители ошибочно подписаны фенантролиновыми. В отдельных местах обращает на себя внимание терминология; так, под «реакциями метатезиса» (с. 13) мы скорее понимаем взаимодействие ненасыщенных соединений (метатезис олефинов), в данном случае скорее подойдет термин «реакции ионного обмена». Понятия «комплекс» и «комплексное соединение» желательно не путать (как, например, на с. 22), и записывать в ионных комплексных соединениях катион перед анионом, а не наоборот. Эти, и некоторые другие неточности отвлекают внимание, но не умаляют заслуг автора, рискнувшего описать основные идеи дизайна люминесцентных комплексов по материалам более чем 150 публикаций! На этом фоне несколько искусственно добавленной и даже лишней выглядит последняя часть про применение оксихинолилатных комплексов, где описываются антикоррозионные свойства комплексов и создание некоторых гибридных материалов (на примере двух статей), хотя она и демонстрирует потенциал применения устойчивых соединений РЗЭ в самых различных областях.

В обсуждении результатов Светлана Константиновна последовательно описывает результаты большой экспериментальной работы. Стандартная схема изложения (синтез-структура-свойства) и хорошие иллюстрации делают работу более наглядной. Для многих типов комплексов обсуждаются несколько подходов к синтезу, как, например, для оксиакридинатных производных, которые были получены исходя из трех источников РЗЭ, и дальнейшее изучение люминесцентных свойств дало довольно неожиданные результаты. Так, было обнаружено, что комплексы с бром-замещенными акридинатными лигандами проявляют себя в

люминесценции гораздо скромнее. Предлагается объяснение, что атом брома искажает планарную полициклическую структуру лиганда, тем самым нарушая сопряжение и изменяя люминесцентные свойства, но ведь этот заместитель расположен достаточно далеко от координационного узла (чтобы сколько-нибудь вносить стерическое напряжение в координационную сферу). Может быть, автору известны примеры подобных структур, в которых бромидный заместитель вносит значимые искажения в планарность молекулы? Также, при описании молекулярного строения соединения 8 говорится, что третий полициклический лиганд «значительно отклоняется от плоскости» (с. 60): по всей видимости, подразумевается средняя плоскость всех атомов полициклической системы? Хорошо бы в этом случае указать, какие атомы отклоняются наиболее сильно и на какое расстояние. Для протонированных форм оксиакридинатных лигандов и комплексов с ними подробно разобраны спектры люминесценции, в том числе при помощи времязрешенной спектроскопии и расчетов определены основные процессы переноса энергии. Для комплекса иттербия, как для металла с невысоким восстановительным потенциалом, обоснованно предполагается другой механизм сенсбилизации, предполагающий восстановление металла до двухвалентного состояния. Исследование бром-замещенных акридинатных комплексов в качестве активного компонента фотоячеек демонстрирует многосторонний подход автора работы, дающий надежду, что применение можно найти для комплексов с самыми разными фотофизическими свойствами.

Использование более протяженных оксибензофенантролинатных лигандов с тремя донорными атомами позволило автору получить комплексы, не только не содержащие нейтральных донорных молекул, но и устойчивые на воздухе в кристаллическом состоянии. Более протяженная система лиганда в конечном итоге привела к более низкой энергии состояния ILCT, хотя и неподходящей для возбуждения эмиссии самария(III), но достаточной для возбуждения люминесценции в ближней инфракрасной области для ионов эрбия(III) и иттербия(III). Комплексы демонстрируют также интересные электрохимические свойства, связанные с обратимыми редокс-процессами (то есть, лиганд проявляет себя и как редокс-активный). Все три лиганда могут быть окислены последовательно до радикальной формы, что отражается в виде трех пиков окисления в цикловольтамперограммах комплекса, а также может быть восстановлен, предположительно, по фенантролиновому фрагменту.

Оригинальный метод замедленной кристаллизации использовался для получения оксибензохинолинатных комплексов, заключающийся в использовании трисциклопентадиенидных стартовых соединений, с менее основным, по сравнению с амидными комплексами, лигандом. Такой подход позволил в некоторых случаях получить хорошие кристаллы, пригодные для исследования методом РСА. Для установления строения соединений, не охарактеризованные структурно, как, например, комплекса скандия 19, были убедительно использованы масс-спектроскопические методы, что для комплексов РЗЭ весьма нетипично. Авторы резонно предполагают, что скандий, небольшой катион, хорошо закрывается тремя лигандами с образованием гомолептического трис-хелатного комплекса. Интересно, какое строение авторы могут предположить в таком случае для комплекса 32, который должен содержать четыре оксибензохинолинатных лиганда, связанных со скандием?

Неожиданную двухполосную люминесценцию с интенсивностью, зависящей от температуры, обнаружили для комплекса натрия с этим же лигандом, а для растворных спектров этого же комплекса — различные полосы возбуждения для двух разных пиков эмиссии, что объясняется, в частности, «термическими колебаниями атома натрия». Однако термические колебания объясняют две полосы люминесценции только при низкой температуре

в кристаллической фазе (увеличение заселенности определенных колебательных состояний при понижении температуры, приводящее к росту вклада эмиссии этого состояния), но подходит ли такое объяснение для раствора при комнатной температуре? По-видимому, две полосы в этом случае можно объяснить только наличием двух разных форм (первым фактором, указанным в работе), но не находящихся в пределах одного колебания иона натрия, а, например, связанных как сольватно-разделенная ионная пара и координированный к анион.

Последний раздел, описывающий получение высоко-восстановленных периленовых комплексов, является, несомненно, самым сложным с точки зрения синтеза соединений, и показывает синтетическое мастерство автора работы. Соединения хотя и не проявляют выдающихся люминесцентных характеристик, но являются интересными молекулярными модельными системами, демонстрирующими возможность связывания люминесцентных ионов лантаноидов с углеродными нанотрубками, фуллеренами и другими подобными нано-объектами, исследование которых «растворными» методами невозможно. Весьма дискуссионно приписывание эмиссии твердых образцов кристаллов периленовых комплексов (соединения 39 и 40) эксимерной эмиссии свободных молекул перилена в различном химическом окружении. Очевидно, что эти комплексы чрезвычайно чувствительны к окислению и гидролизу, поэтому любой контакт с воздухом с поверхности образцов может привести к изменению поверхностного слоя и твердотельной эмиссии. В растворе же, с концентрациями порядка 10^{-5} моль/л вполне можно допустить взаимодействие с остаточной водой, которая вполне может присутствовать в концентрациях порядка 10 м. д. даже после перегонки с бензофенон-кетилем (что соответствует около 10^{-3} моль/л) — и это может привести к полному гидролизу с выделением свободного перилена (который и был зафиксирован в растворных спектрах). Поэтому при работе со столь чувствительными веществами в столь низких концентрациях без тщательного контроля содержания воды в растворах результаты должны подвергаться обоснованному сомнению. Возможно, дополнительные эксперименты дают автору уверенность в отсутствии значительного влияния воды (или других примесей) в растворах, но про это не сказано напрямую в тексте диссертации.

В экспериментальной части подробно описаны методики синтеза и выделения полученных соединений. Непротиворечивые результаты характеристики соединений, полученные с использованием большого числа различных методов подтверждают достоверность полученных данных. К описанию синтезов у меня только одно пожелание: не использовать квадратные скобки в химических формулах иначе чем для обозначения комплексов; для всех остальных случаев вполне подойдут круглые или фигурные скобки. Это справедливо, например, для сиаламида натрия $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (можно записать и без квадратных скобок), или для формул типа $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (лучше бы весь комплекс заключить в квадратные скобки). При синтезе комплекса самария используется диiodид с необычным сольватным составом, $[\text{SmI}_2(\text{THF})_3]$, в то время как известный из литературы комплекс самария (формула установлена и при помощи PCA) содержит пять молекул ТГФ в координационной сфере. Как было установлено содержание именно трех молекул ТГФ, ведь точное их количество в комплексе влияет и на стехиометрическое соотношение реагентов в реакции?

Диссертация завершается выводами, которые абсолютно обоснованы и хорошо отражают основные результаты, полученные в этой работе.

Результаты диссертационной работы, несомненно, расширяют наши знания о применимости различных типов поли(гетеро)циклических лигандов для получения люминесцентных комплексов РЗЭ, и могут быть рекомендованы для использования в таких

научных организациях, как Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирский государственный университет, Московский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

Таким образом, работа Светланы Константиновны затрагивает много интересных вопросов и производит очень хорошее впечатление по объему материала и по новизне полученных результатов. Приведенные выше замечания не относятся к сути работы, ее выводов и положений, выносимых на защиту, и не снижают общую положительную оценку. Диссертационное исследование Светланы Константиновны Поляковой является законченное научно-квалификационной работой, в которой решается задача по синтезу новых комплексов РЗЭ с различными типами полициклических ароматических лигандов, исследованию их строения и люминесцентных свойств с применением современных методов, что имеет важное значение для координационной химии и материаловедения. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.8 — химия элементоорганических соединений. Автореферат полностью отражает содержание работы. Диссертация по своей актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук в соответствии с пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции), а её автор, Полякова Светлана Константиновна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 Химия элементоорганических соединений.

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на расширенном семинаре лаборатории Химии полиядерных металл-органических соединений (№ 307) ИНХ СО РАН (протокол № 2025-12 от 22 декабря 2025 г.).

Отзыв подготовил:

Пушкаревский Николай Анатольевич

28.12.2025 г.

Кандидат химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия, старший научный сотрудник лаборатории Химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

тел. +7 (383) 316-58-31

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru

Подпись Н. А. Пушкаревского заверяю

Учёный секретарь ИНХ СО РАН

д. х. н.

О. А. Герасько