

**УТВЕРЖДАЮ**  
Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр  
Российской академии наук»,  
доктор физ.-мат. наук., чл.-корр. РАН



А.А. Калачев

«10» февраля 2025 года

### Отзыв ведущей организации

на диссертацию Падериной Александры Владимировны «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой  $\pi$ -системой: синтез и фотофизические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Высокий и постоянно растущий интерес научной общественности к созданию люминесцентных материалов определяет актуальность представленной диссертационной работы. Современная повестка исследований люминесцентных соединений определяется несколькими прикладными векторами, в которых люминофоры рассматриваются как основа для электролюминесцентных материалов, как сенсоры техногенных процессов или как агенты для визуализации биологических процессов, в том числе и в сочетании с их избирательным цитотоксическим воздействием. Принимая во внимание предыдущие исследования, направленные на изучение свойств и возможности применения металл-алкинильных комплексов, можно констатировать, что представленная работа существенно обогащает и расширяет представления о происхождении люминесценции люминофоров ряда координационных соединений и создает предпосылки для управления их люминесцентными параметрами, что несомненно является решением принципиально важной фундаментальной и прикладной задачей химиков-исследователей, работающих в данной области.

В диссертационной работе Падериной А.В. представлены методы получения и фотофизические характеристики люминесцентных металлокомплексов платины(II), содержащих алкиниларилфосфониевые соли, которые по своей электронной природе являются системами «донор-линкер-акцептор». Автором был синтезирован широкий ряд комплексов платины(II), координационная сфера которой наряду с алкинильными лигандами достраивалась тридентатными N,N,N-донорными лигандами и лигандами, для которых характерно образование металлоциклов. В диссертации используется вариативный набор физических методов, который позволил установить состав и структуры комплексов, а также зарегистрировать их люминесцентные свойства. Многофакторный анализ спектральных и структурных параметров изучаемых соединений позволил определить механизмы реализации люминесценции комплексов, что в совокупности репрезентативным набором лигандов и со-лигандов в комплексах позволил автору сделать выявить ряд закономерностей «структура-свойства».



В диссертационной работе описан синтез оригинальных комплексов платины(II), содержащих алкиниларилофосфониевые лиганды, и выявлены закономерности в их электронных переходах и люминесцентных свойствах. Необходимо подчеркнуть, что системы «донор-линкер-акцептор», содержащий фосфониевые соли в качестве акцепторов, впервые были использованы для синтеза комплексов платины(II). Таким образом диссертационная работа заполняет достаточно важный пробел в научных исследованиях, связанный с определением роли акцепторных фосфониевых групп и влиянием длины ароматического линкера на изменение спектральных и фотофизических характеристик металлокомплексов. Введение новых типов лигандов открывает перспективы в управлении люминесцентными свойствами комплексов, создаваемых на их основе. В работе представлен всесторонний анализ корреляции «структура-свойство», что углубляет представления о механизмах люминесценции и факторов, влияющих на ее характеристики.

Рассматривая все аспекты диссертационной работы необходимо отметить высокий уровень ее экспериментального исполнения. Диссертантом использовался максимально полный набор физических методов анализа, необходимый для достоверного подтверждения структур соединений как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. Это подразумевает использование и интерпретацию данных методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данных рентгеноструктурного анализа. Для получения сведений о фотофизических свойствах синтезированных соединений использовался широкий спектр оптических и лазерных методов, включающий в себя спектральные измерения эмиссии и возбуждения при различных температурах, кинетики люминесценции, квантовых выходов люминесценции. Следует подчеркнуть, что указанные выше методы не просто представлены в диссертационной работе как массив экспериментальных данных, а используются диссертантом на высоком уровне и с корректной интерпретацией. В контексте технического исполнения экспериментов и обсуждения их результатов диссертационная работа выполнена на самом высоком уровне, а изложенные в работе результаты и выводы корректны и не могут вызывать сомнений.

Исследования диссертанта в диссертационной работе изложены последовательно и логично. Построение диссертационной работы традиционно и включает в свою структуру введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и список использованной литературы и приложения. Диссертационная работа изложена на 201 странице, включая список использованных литературных источников и приложения. Отдельно хочется отметить главу 1 «Литературный обзор», в котором автор, начиная от фундаментальных основ люминесцентных процессов комплексов платины(II), полностью охватывает все детали, необходимые для понимания диссертационной работы. Глава 2 охватывает обсуждение синтеза комплексов платины(II), установление структур комплексов в растворах и кристаллической фазе, а также их люминесцентные свойства. Обсуждение люминесцентных свойств достаточно тесно переплетается со структурными параметрами комплексов, что дает возможность увидеть и понять установленные диссертантом корреляции «структура-свойства», а также определить корректность и однозначность сделанных выводов. В экспериментальной части представлено описание химических реагентов и экспериментальных установок и приборов, на которых выполнялись исследования, а также методов синтеза и данные физических методов исследования (ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии) синтезированных соединений. Представленные в экспериментальной части данные в полной мере подтверждают достоверность результатов, полученных в ходе



диссертационного исследования. В списке литературы содержится 221 наименование научных публикаций, на которые автор ссылается в диссертационной работе. Подбранная автором научная литература преимущественно состоит из современных научных статей (период с 2010 по 2023 года), но также охватывает важные пионерские работы и обзорные статьи. Заключительная часть разделена на 2 блока. Первый блок описывает результаты, полученные в ходе исследования, а во втором сформулированы выводы на основании этих результатов. Подобное разделение очень удобно, поскольку позволяет отдельно рассмотреть как экспериментальные результаты, так и корректность сформулированных выводов. Говоря о выводах, сделанных в ходе выполнения исследования, можно констатировать, что они корректны и не вызывают сомнений, подкреплены экспериментальными и теоретическими данными, а также подкреплены данными исследований, опубликованных в научной литературе.

К основным достижениям работы можно отнести:

1. Синтез широкого набора новых комплексов платины(II) с различными алкиниларилфосфониевыми лигандами и N-донорными или C,N-донорными со-лигандами, проявляющих богатый набор фотофизических свойств.
2. Детальное изучение фотофизических явлений, проявляемых синтезированными комплексами платины(II) и выявление важных с прикладной точки зрения свойств, таких как нелинейно-оптические свойства и отклик люминесценции на внешнее воздействие.
3. Определение структурных фрагментов комплексов, влияющих на проявление ими люминесценции и на спектральное положение полосы эмиссии, что в общем можно выразить корреляцией «структура-свойство» во всех рядах представленных в диссертационной работе соединений.

Проведенные исследования находятся на стыке областей наук, являются трудоемкими и требуют поэтапного решения синтетических и физических задач. В первую очередь диссертантом были решены задачи по подбору оптимальных методик синтеза люминофоров, и важно отметить, что все соединения, представленные в работе, являются оригинальными и синтезированы автором лично. Затем необходимо было подтвердить структуры полученных соединений в растворах и кристаллическом состоянии, включая получение данных рентгеноструктурного анализа. Последним этапом являлось изучение фотофизических свойств соединений и интерпретации данных, где диссертанту необходимы были навыки работы с оптическим оборудованием и знания фотофизических явлений. Все вышеуказанное подчеркивает исключительно высокую степень подготовки диссертанта и его состоятельность как исследователя, способного решать сложные и нетривиальные задачи.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в научной печати и доступны для широкого круга специалистов. По результатам исследований, изложенных в диссертационной работе, автором опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых журналах, относящихся к 1 категории «Белого списка» научных журналов, включая 3 статьи в журнале *Inorganic Chemistry* и 1 статью в журнале *Chemistry – A European journal*, принятую на обложку номера.

В ходе прочтения работы имеется ряд замечаний:

1. Отдельное внимание привлекают комплексы, в которых изменяются люминесцентные характеристики комплексов, что, по мнению диссертанта, связано с наличием эмиссии, происходящей от «мономерной» и «агрегационной» форм комплексов. Для доказательства этого утверждения были проведены сложные эксперименты с



растиранием, насыщением растворителями, высушиванием и т.д. Возможно, данные термогравиметрии и сканирующей калориметрии помогли бы обнаружить фазовые переходы, отвечающие изменениям люминесцентных характеристик комплексов.

2. Комплексы, проявляющие люминесценцию «мономерной» и «агрегационной» формы, в некоторых состояниях спектрально проявляют 2 полосы эмиссии. К сожалению, диссертант не исследовал температурное поведение двух полос эмиссий, что могло бы стать предпосылкой для рассмотрения комплексов в качестве люминесцентных термометров с возможностью определения температуры за счет люминесцентного ратиометрического подхода. Хотя данное направление исследований люминесцентных соединений является интенсивно развивающимся и имеет большой практический потенциал для измерения температур с высоким пространственным разрешением.

3. Хотелось бы обратить внимание диссертанта на нумерацию соединений, представленных в диссертационной работе. Шифрование соединений «1CN», «nNN[BArF]», «P[OTf]» и др. вполне может быть удобным для чтения в небольших по объему научных текстах, когда в исследовании рассматривается один или два ряда соединений. В диссертационной работе осуществлен синтез 6 рядов комплексов платины(II). Индивидуальный шифр, включающий название со-лиганда, название противоиона, название фосфониевой соли и т.д. становится в данном случае тяжелым для восприятия. В главе обсуждения синтеза текст с этими шифрами воспринимается приемлемо, но при прочтении дальнейших глав возникают трудности с пониманием материала. Обращая на это внимание, хотелось бы, чтобы диссертант учел это в дальнейшем при описании объемных научных исследований.

Все указанные выше замечания имеют исключительно рекомендательный характер и не в коей мере не умаляет научных достижений, полученных автором при выполнении диссертационного исследования, и высокой оценке диссертационной работы в целом.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты непременно найдут свое использование в ИОФХ им. А.Е. Арбузова, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, КФУ, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Университете ИТМО и других учреждениях науки, научные направления которых связаны с исследованием люминесцентных материалов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Таким образом, по актуальности поставленной цели и решенных задач, объему проведенных исследований, их новизне, достоверности, практической и фундаментальной значимости диссертационная работа Падериной А.В. «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой  $\pi$ -системой: синтез и фотофизические свойства» полностью отвечает основным требованиям Порядка присуждения ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук в Санкт-Петербургском государственном университете, установленным Приказом Санкт-Петербургского государственного университета от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых



степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель – Падерина Александра Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Отзыв на диссертацию был обсужден на научном семинаре лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол №1 от 7.02.2025).

Кандидат химических наук  
(специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений)  
старший научный сотрудник  
лаборатории фосфорорганических лигандов  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

И.Д. Стрельник

Доктор химических наук  
(специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений)  
член-корреспондент РАН, руководитель  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

А.А. Карасик

07.02.2025

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский  
научный центр Российской академии наук»  
Россия, Республика Татарстан, 420088  
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
тел.: (843) 273 9365  
факс: (843) 273 1872, 273 2253  
e-mail: arbuzov@iopc.ru  
веб-сайт: www.iopc.ru