

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Белковой Наталии Викторовны на диссертацию Падериной Александры Владимировны на тему «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой π -системой: синтез и фотофизические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Получение функциональных материалов с управляемыми физико-химическими, например, электролюминесцентными, характеристиками является интересной с фундаментальной точки зрения и практически важной и актуальной задачей современной химии. При этом в настоящее время одной из актуальных задач химии материалов является повышение энергоэффективности органических светодиодов (OLED), а её решение связывают с исследованиями фосфоресцентных комплексов переходных металлов, которые теоретически способны к практически полной конверсии поступающей электрической энергии в исходящую световую или наоборот. Подобные комплексы могут использоваться при создании разнообразных устройств, например, таких как сенсоры, молекулярные зонды, молекулярные термометры, или в качестве фотокатализаторов, что обуславливает практическую значимость проведенного диссертационного исследования.

Диссертационное исследование Падериной Александры Владимировны посвящено соединениям платины(II) с донорно-акцепторными лигандами на основе алкинилфосфониевых солей. В работе синтезированы и полностью охарактеризованы 29 новых алкинилфосфониевых комплексов платины(II) и проведено тщательное исследование их фотофизических свойств, исследованы «stimuli-responsive» и нелинейно-оптические свойства полученных соединений. На основании полученных экспериментальных данных показано влияние строения алкинилфосфониевых лигандов (длины линкера, наличия полиароматического фрагмента) и агрегационных эффектов на параметры люминесценции в растворе и твердом состоянии, что позволило А.В. Падериной провести корреляцию «структура–свойство» и в дальнейшем использовать её для получения эмиттеров с заданными фотофизическими характеристиками. Прекрасной иллюстрацией установленных взаимосвязей являются эксперименты с использованием различных противоионов, где в зависимости от природы аниона изменяется агрегация и люминесценция комплексов с вспомогательными $phbpy$ (1C) и $terpy$ (1N) лигандами.

Полученные результаты изложены чётко и логично, в тексте диссертации встречается весьма небольшое количество опечаток. Однако при прочтении диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

Раздел 2.2.1 начинается с фразы (стр. 48) «В ходе настоящей работы были синтезированы четыре комплекса платины(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов P1–Pn с трифлатным противоионом с дополнительным дииминовым лигандом dtbpy.», а на стр. 49 читаем «По результатам данного синтеза мы ожидали получить трифлатсодержащие комплексы платины(II), однако....». При этом из описания синтеза на стр. 48 и в экспериментальной части непонятно, на какой стадии в системе появляется трифлат-анион?

Почему в качестве некоординирующего аниона был выбран BArF, а не более доступный BPh₄? Заметим, кстати, что BArF отсутствует в списке сокращений (хотя это достаточно стандартная аббревиатура, возможны варианты) и что это за анион становится понятным только из рисунков в приложении.

На стр. 58 диссертации автором весьма кратко упомянута попытка синтеза комплексов с NCN лигандом (2,5дипиридилбензолом), однако остается совершенно непонятно, на какой стадии и по каким причинам не получился синтез?

В тексте раздела 2.3.1. автор утверждает, что форма спектров поглощения комплексов серии NN[BArF] практически копирует форму спектров поглощения для свободных лигандов P₁–P_n. Было бы уместно провести это сопоставление на рисунке хотя бы на примере одного из комплексов. Для этой серии комплексов также было произведено сравнение спектров эмиссии со спектрами эмиссии их изоструктурных аналогов без фосфониевого фрагмента, описанными в литературе. В данном случае также хотелось бы увидеть рисунок или таблицу с данными, на основе которых делается вывод о гипсохромном смещении максимума эмиссии при введении электронакцепторной функциональной группы на периферию арилалкинильного лиганда. Это также дало бы ответ на вопрос о величине такого гипсохромного смещения. Аналогичный вопрос возникает и для комплексов N и C серий, описанных в разделе 2.3.3 (стр. 91).

Есть ли какие-то подтверждения локализации отрицательного электростатического заряда в комплексах CN серии на центральном фрагменте молекулы?

В каком растворителе приведены оптические и фотофизические свойства соединений N и C серий в Таблице 5, если для данных в 1,2-дихлорэтаноле сделана специальная сноска (***)?

Для комплекса 1CNC при переходе к замороженному раствору наблюдается появление интенсивной низкоэнергетической полосы ($\lambda_{эм} \sim 670$ нм), которую автор объясняет (стр. 99) частичным выпадением вещества в осадок из-за его

низкой растворимости. Однако положение этой полосы отличается от наблюдаемого для этого комплекса в твердой фазе при 77 К ($\lambda_{эм} = 710$ нм), что на наш взгляд нуждается в объяснении.

Данные замечания не снижают научной значимости диссертационной работы и общей положительной оценки диссертации. Обоснованность и достоверность сделанных выводов не вызывают сомнений. Новизна и актуальность полученных результатов, уровень их обсуждения и практическая значимость диссертационной работы не вызывают сомнения. Результаты диссертационной работы представлены в трех высокорейтинговых международных печатных изданиях.

Диссертация Падериной Александры Владимировны на тему: «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой π -системой: синтез и фотофизические свойства» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Падерина Александра Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Главный научный сотрудник
лаборатории Гидридов металлов
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,
д.х.н, профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна
04 марта 2025 г.

Подпись д.х.н. Н.В. Белковой удостоверяю

