

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Падериной А.В. посвящена изучению влияния модификации алкинилфосфониевых лигандов с внутренним переносом заряда на фотофизические свойства платиновых комплексов на их основе. Соединения платины перспективны как люминофоры для использования в (металл)органических светодиодах, они обладают рядом преимуществ перед органическими люминесцирующими соединениями. Так, комплексы платины способны демонстрировать очень высокую степень конверсии электрической энергии в световую, что позволяет повысить энергоэффективность светоизлучающих устройств. Возможно модифицировать фотофизические свойства комплекса изменением периферийных заместителей, например, введением электроноакцепторных групп разного строения получать комплексы с переносом заряда с контролируемым цветом эмиссии. В частности, в данной работе для модификации периферийного заместителя использована фосфониевая группа. Малая изученность элементарноорганических заместителей (например, на основе фосфора) в роли акцепторных модификаторов в синтезе люминесцирующих комплексов определяет новизну работы.

В своей работе Падерина А.В. синтезировала шесть серий комплексов платины(II) с алкинилфосфониевыми лигандами, отличающимися длиной линкера, а именно бис-алкинилфосфониевые комплексы *cis*- и *trans*-конфигурации с дополнительными 4,4'-дигретбутиламин-2,2'-бипиридиновым, трифенилфосфиновыми или цианидными лигандами, моно-алкинилфосфониевые комплексы с терпиридином или циклометаллирующими лигандами на основе 6-фенил-2,2'-бипиридина и 2,6-дифенилпиридина. Все новые соединения охарактеризованы набором современных физико-химических методов анализа, изучены фотофизические свойства соединений в растворе и твердой фазе, а также *stimuli-responsive* и нелинейно-оптические свойства некоторых комплексов. На основании анализа полученных результатов автор работы показала влияние длины линкера на эмиссионные свойства комплексов, продемонстрировала эффективность введения фосфониевой группы на периферию алкинильного лиганда в бисалкинильных комплексах для получения яркой люминесценции, установила зависимость фотофизических свойств терпиридиновых комплексов платины в твердой фазе от размера противоиона.

Практическая ценность работы состоит в том, что автором разработаны методы синтеза ряда комплексов платины(II) с модифицированной фосфониевой группой периферией алкинильного лиганда, обладающие яркой люминесценцией. Получена серия комплексов проявляющих *stimuli-responsive* люминесцентные свойства, что важно для создания сенсоров и меток.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физического и физико-химического анализа и фотофизических исследований, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

Стр. 48. Судя по обсуждению, которое идет далее, следует говорить об образовании трифлата триэтиламмония или его смеси с хлоридом как со-продуктов.

Стр. 49 и далее. Для многих соединений упоминается растворимость в воде. Изучалась ли устойчивость комплексов в этом растворителе? Это может быть важно при планировании дальнейшего использования соединения в биомедицинских исследованиях.

Стр. 51, 55, 63 и далее. Часто повторяющаяся фраза «слабые взаимодействия отсутствуют» – не совсем корректна. Лучше «нет выраженных (структуроопределяющих) слабых взаимодействий». Всегда в таких соединениях есть множество контактов вида C–H...X.

Стр. 54 и стр. 80. Утверждение, что цианидный лиганд лучший  $\pi$ -акцептор чем фосфин спорное. В процитированной работе [136] сравниваются анионные алкинильные и цианидные лиганды, и цианидный оказывается лучшим  $\pi$ -акцептором (и более слабым электронодонором). В данной работе сравниваются нейтральные фосфиновые и анионные цианидные лиганды в комплексах *транс*-конфигурации. Вероятно, фосфин чуть более слабый донор электронной плотности (суммарно), переносимой на металлоцентр. На это указывает сопоставление частот валентных колебаний C $\equiv$ C алкинильных лигандов в двух сериях комплексов.

Опечатки:

Стр. 32 «возбуждённого состояния»,

Стр 83 – должно быть рисунок П49 вместо П51,

Стр. 88, рисунок П50 вместо П52,

Стр. 89, 2N[Cl] вместо 2C(Cl).

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Падериной А.В. является законченным и целостным научным исследованием.

По материалам диссертации опубликовано четыре статьи в журналах первого квартала. Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Падериной А.В. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены новые люминесцирующие



комплексы платины с алкинилфосфониевыми лигандами и продемонстрировано влияние длины лигандов и его конденсированности на эмиссионные свойства, а также влияние дополнительных лигандов на люминесценцию соединений.

Диссертация Падериной Александры Владимировны на тему: «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой  $\pi$ -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.

Председатель диссертационного совета

Д.х.н., профессор РАН,  
Профессор кафедры  
физической органической химии  
Института химии СПбГУ



Бокач Н.А.

Дата: 26.02.2025



26.02.2025