

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета диссертационного совета Боярского Вадима Павловича 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.

Диссертационная работа Падериной Александры Владимировны представляет собой экспериментальное исследование, лежащее в рамках важного направления современной неорганической химии – поиска новых типов люминесцентных комплексов переходных металлов, обладающих практически важными свойствами и разработки удобных синтетических методов их получения.

Интерес Александры Владимировны сосредоточен на изучении комплексов платины(II), несущих заряженный фосфониевый фрагмент на периферии лигандного окружения. Такие комплексы представляют собой люминофоры, которые относятся к системам типа «донор-линкер-акцептор» и могут быть достаточно легко модифицированы. Дизайн новых функциональных материалов на основе люминесцентных комплексов переходных металлов является одной из ключевых задач современной металлорганической химии. На данный момент главной движущей силой исследований в этом направлении является применение таких комплексов как светоизлучающего слоя в органических светодиодах (OLED). Одними из наиболее многообещающих в этом отношении люминофоров являются комплексы платины(II) с акцепторными заместителями. Введение на периферию координационной сферы платинового комплекса акцепторных заместителей ведет к образованию донорно-акцепторных комплексов с внутримолекулярным переносом заряда. Это позволяет контролируемо менять цвет эмиссии за счет варьирования расстояния между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями металлорганической системы. Заряженные фосфониевые соли представляют собой эффективные электроноакцепторные группы и могут быть использованы для синтеза донорно-акцепторных комплексов. Такие донорно-акцепторные комплексы платины(II) могут использоваться в OLED, а также как сенсоры, фотокатализаторы, молекулярные зонды, молекулярные термометры, что обуславливает **актуальность** данной работы.

Работа построена по классической схеме, то есть состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. В **литературном обзоре** автор приводит все необходимые сведения, имеющиеся в литературе, об особенностях люминесценции комплексов платины(II), особенностях комплексов с алкинильными лигандами и методах их получения, а также о комплексах с фосфониевыми фрагментами в лигандном окружении. В **экспериментальной части** приведены все примененные экспериментальные методики (как синтетические, так и аналитические) и корректно описаны полученные соединения, что позволит при необходимости воспроизвести полученные результаты.

Научная новизна диссертации заключается в ряде важных результатов, полученных автором в рамках исследования комплексов Pt(II), содержащих алкинилфосфониевые лиганды:

– Установлено, что для *бис*(алкинилфосфониевых) комплексов платины(II) в *цис*-конфигурации $NN[BArF]$ люминесценция зависит не только от строения алкинилфосфониевых лигандов, но и от агрегационных эффектов. Увеличение длины или конденсированности линкера приводит к батохромному сдвигу люминесценции в растворе, позволяя провести корреляцию «структура–свойство» и использовать это для получения эмиттеров с заданными фотофизическими характеристиками. Введение алкинилфосфониевого фрагмента наряду с объемными *трет*-бутильными группами в дииминовом лиганде приводит к появлению *stimuli-responsive* свойств (то есть способности резко реагировать на небольшие изменения физических или химических условий) и усилению нелинейно-оптических свойств (двухфотонного поглощения и эмиссии) полученных комплексных соединений;

– Показано, что геометрическое расположение алкинилфосфониевых лигандов в различных позициях вокруг металла способно принципиально менять характер люминесценции в твердой фазе. *транс*-Расположение алкинилфосфониевых лигандов улучшает сопряжение между ними, приводя к доминирующей лигандцентрированной эмиссии;

– Продемонстрировано, что *моно*(алкинилфосфониевые) комплексы платины(II) с дополнительными $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ и $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ лигандами также подчиняются общему тренду на батохромный сдвиг длины волны максимума эмиссии в растворе при увеличении длины или конденсированности линкера, однако в меньшей степени, чем *бис*(алкинилфосфониевые) производные. Характер люминесценции этих систем в твердой фазе определяется упаковкой и металлофильными взаимодействиями;

– Обнаружено, что ведение систем с переносом заряда в качестве лигандов в координационное окружение позволяет добиться люминесценции *моно*(алкинилфосфониевых) комплексов платины(II) на основе $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ лигандов. Впервые показано наличие эмиссии в растворе и твердой фазе при комнатной температуре для подобных соединений, а также определены ограничения метода;

– Доказано, что наличие нефтильного линкера в алкинилфосфониевом лиганде является определяющим фактором природы люминесценции для алкинилфосфониевых комплексов в растворе вне зависимости от природы дополнительных лигандов.

Эти результаты имеют **практическую значимость**, так как автором разработан метод получения комплексов платины(II), несущих заряженный фосфониевый фрагмент на периферии лигандного окружения. С использованием данного метода получен ряд новых люминесцентных соединений, которые обладают большим потенциалом настройки фотофизических свойств и определенной водорастворимостью, в силу чего представляют повышенный интерес для биовизуализации. Полученные алкинилфосфониевые платиновые соединения на основе бипиридина демонстрируют механо- и вапохромизм, что потенциально может быть использовано в химии материалов. Также вышеуказанные соединения обладают выраженным двухфотонным поглощением и двухфотонной эмиссией, что может быть использовано в области нелинейной оптики.

При выполнении своей диссертационной работы автор продемонстрировал уверенное владение методами синтетического эксперимента в координационной химии, очистки

полученных продуктов синтеза и установления их структуры. В частности, меня очень впечатлило грамотное отнесение сигналов различных ароматических атомов водорода в спектрах ЯМР ^1H полученных комплексов с использованием методов корреляционной спектроскопии. Также автор проделал большой объем экспериментальной и теоретической работы при определении фотофизических свойств полученных соединений. Использование современных физико-химических методов исследования обеспечивает **достоверность полученных результатов**. Анализируя и сопоставляя данные представленного в диссертационной работе комплекса исследований, можно сделать заключение об их взаимной согласованности.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор справедливо указывает, что изучаемые системы относятся к системам типа «донор-линкер-акцептор» и могут быть модифицированы тремя разными путями. В работе рассмотрены два из них – варьирование донора и варьирование линкера. Возможен ли третий путь – варьирование фосфониевого фрагмента, то есть трех заместителей у атома фосфора, помимо линкера? Каковы, по мнению автора, наиболее рациональные направления такого варьирования (если оно возможно) для достижения наиболее интересных научных и практических результатов?
2. Почему в работе изучены фотофизические свойства бис-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лигандом только типа $\text{NN}[\text{BArF}]$ и ничего не сказано о таких свойствах комплексов типа $\text{NN}[\text{Cl}]$?
3. Чем обусловлен выбор достаточно экзотичного противоиона BArF ?
4. Почему некоторые комплексы охарактеризованы методом элементного анализа, а некоторые – нет? Это оказалось невозможно, или в первом случае это почему-то было необходимо, а во-втором – нет? Тот же вопрос касается ИК-спектроскопии комплексов.
5. На каком основании были сделаны отнесения полос колебаний групп CN и CC в ИК-спектрах комплексов с цианидными лигандами, если учесть их попадание в один и тот же достаточно узкий диапазон? Особенно для комплекса ICN , в котором разница максимумов составляет всего 12 см^{-1} ? Автор пользовался только литературными аналогиями, или были получены дополнительные расчетные данные?
6. К недостаткам в оформлении работы можно отнести то, что текст не всегда иллюстрируется схемами. Это приводит к затруднениям в понимании текста. Например, структура аниона BArF нигде не изображена, кроме одного из рисунков в приложении, посвященного спектрам ЯМР. Структура лигандов $\text{P}_1\text{--P}_4$ в явном виде приведена только в литературном обзоре, причем в разделе, относящемся к комплексам золота. При упоминании их в обсуждении результатов стоило бы дать отсылку в тексте на схему 4, где они изображены. Также есть некоторые сокращения, не расшифрованные в тексте и не попавшие в список сокращений (например, уже упоминаемый BArF , ESI или BPMC). Также надо отметить, что работа содержит некоторое количество опечаток, выражающихся в пропущенных буквах, словах, несогласовании падежей и встречающихся английских словах (например, стр. 28 «по

сравнению эмиссией», стр. 32 «природу возбужденного демонстрируют», стр. 36 «благодаря близкими к углероду значениям», та же стр. «трехвалентого», несколько слов "and" на стр. 91 и т.п.).

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Падериной А. В. является законченным научным исследованием и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи получения нового типа люминесцентных комплексов платины(II), несущих заряженный фосфониевый фрагмент на периферии лигандного окружения, имеющей значение для развития координационной химии платины и платиновых металлов, а также химии материалов.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в международных научных журналах (все – в журналах, входящих в библиографические базы данных WOS и Scopus, причем все 4 относятся к журналам Q1) и тезисы 6 докладов на международных научных конференциях. Печатные работы полностью отражают содержание диссертации. В диссертации ясно отражен значительный личный вклад автора. На всех соавторов в диссертации даны ссылки. Результаты и выводы данной работы логичны и обоснованы.

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

Доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ

Боярский В. П.

Дата: 31.01.2025

