

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Конченко Сергея Николаевича 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 А.В. Падериной посвящена синтезу, установлению строения и изучению фотофизических свойств координационных соединений платины(II) с алкинилфосфониевыми лигандами.

Диссертация изложена на 201 странице, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Основная часть диссертации содержит 38 рисунков, 7 таблиц и 9 схем. Кроме этого, в работе имеется также приложение – рисунки с экспериментальными спектрами и таблицы с кристаллографическими и фотофизическими данными. Список цитируемой литературы включает 221 наименование.

Во введении А.В. Падерина обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цель и задачи диссертационной работы, сообщает о научной новизне, теоретической и практической значимости результатов, описывает методологию и методы исследования, подтверждает информацией об апробации работы степень достоверности полученных результатов, а также декларирует выносимые на защиту положения и основные научные результаты.

Актуальность темы обусловлена малочисленностью примеров координационных соединений платины с такими эффективными электроноакцепторными группами, как положительно заряженные алкинилфосфониевые фрагменты, а также недостатком информации о закономерностях изменения их фотофизических свойств, в то время как такие комплексы интересны как фотокатализаторы, сенсоры на различные химические и физические воздействия, молекулярные термометры и многое другое.

Научная новизна данного исследования очевидна и бесспорна, так как до этой работы комплексы платины с алкинилфосфониевыми лигандами не изучались. Поэтому вся информация, полученная в данной работе не просто нова, но и носит пионерский характер.

Этот вывод следует из «Обзора литературы», который даёт обоснование выбору объектов исследования, а также очень подробно и убедительно предсказывает преимущества выбранных систем с точки зрения люминесцентных свойств. Обзор разделён на четыре части, первые две из которых посвящены фотофизическим свойствам комплексов платины(II), а третья и четвёртая содержат краткую информацию об алкинильных комплексах платины(II) и системах «донор-линкер-акцептор». Обзор литературы носит основательный характер и даёт хорошее представление о современном состоянии исследований в данных областях.

«Обсуждение результатов» разделено на три раздела: выбор объектов исследования, синтез комплексов платины(II) и фотофизические свойства комплексов платины(II). Выбор объектов, как уже упоминалось выше, сделан на основе обзора литературы. Выбор хорошо аргументирован.

Во втором разделе представлены методы синтеза четырёх алкинилфосфониевых солей, которые могут выступать в роли лиганда за счёт ацетиленового фрагмента, а также

результаты синтетических экспериментов, позволивших получить 29 новых соединений платины, представляющих собой 6 серий, отличающихся количеством алкилфосфониевых лигандов, их расположением (цис- и транс-), а также вспомогательными $N^{\wedge}N^{\wedge}N$, $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ и $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ лигандами. Все полученные соединения надёжно охарактеризованы. Для доказательства их строения использованы современные физические и химические методы: мультаядерная спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ на монокристаллах. Последовательное изложение материала и грамотное обсуждения полученных результатов убеждают в высокой квалификации автора работы. Согласованность данных, полученных разными методами, доказывает достоверность сделанных выводов о строении всех новых соединений, тем более что с первичным материалом – изображением всех спектров и их интерпретацией имеется возможность ознакомиться по приложению, в котором они все приведены.

В третьем разделе «Обсуждения результатов» представлено исследование оптических и фотофизических свойств всех полученных комплексов платины (II): полученные данные спектроскопии поглощения в растворе и люминесцентной спектроскопии как в растворе, так и в твёрдой фазе. А.В. Падериной было выполнено измерение времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов люминесценции в аэрированном и деаэрированном растворе, а также в твёрдой фазе. Кроме этого, исследованы *stimuli-responsive* и нелинейнооптические свойства полученных комплексов.

Представительная библиотека комплексов платины(II) с алкилфосфониевыми лигандами позволила диссертантке изучить зависимость фотофизических параметров от целого ряда факторов, включающих строение алкилфосфониевых лигандов, их расположение в комплексе, наличие определённых дополнительных лигандов в координационной сфере платины, размером противоиона в случае катионных комплексов, а также наличием аннелированного фрагмента в линкере. Выявленные корреляции типа «структура-свойство» позволили А.В. Падериной сделать ряд выводов, которые убеждают в перспективности выбранных систем – координационных соединений платины(II) с алкилфосфониевыми лигандами – как люминофоров, а также в возможности тонкой настройки свойств излучателей на их основе. Изложенные в этом разделе данные убедительно подтверждают теоретическую и практическую значимость полученных результатов, сформулированную диссертанткой во введении к диссертации.

Достоверность результатов раздела, посвященного фотофизике, также не вызывает сомнений. Все сделанные выводы подтверждены множественными экспериментами, а первичная информация хорошо проиллюстрирована в основной части диссертации и приложении. Кроме того, достоверность полученных результатов подтверждает их исчерпывающее обнародование и апробация. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах первого квартала. Отдельные части работы представлялись так же на 6 конференциях, в основном, международного уровня.

В «Экспериментальной части» приведен перечень использованного для характеристики полученных комплексных соединений научного оборудования и детали проведения экспериментов. Описаны методики синтеза и выделения описываемых в диссертации лигандов и координационных соединений. Для полученных соединений указаны выходы продуктов, приведены результаты элементного анализа и/или масс-спектрометрии, приведена вся необходимая спектроскопическая информация. Грамотность изложения этого раздела свидетельствует о высокой квалификации диссертантки.

При чтении текста диссертации возникло несколько замечаний и вопросов:

- 1) Обзор литературы представляет собой замечательный экскурс в фотофизику платиновых комплексов, два из четырёх разделов посвящены, по сути, этому. Они хорошо иллюстрированы и дают исчерпывающую информацию по теме. Однако представление комплексов платины с алкинильными лигандами и систем «донор-линкер-акцептор» на основе фосфониевых солей представлены очень скупо и не содержат схем и рисунков. Точнее, единственная схема приведена на последней странице обзор и иллюстрирует только алкинилфосфониевые лиганды, которые далее используются в этой работе. Это очень затрудняет восприятие материала и оценку новизны результатов.
- 2) В диссертации список сокращений и условных обозначений приведены на 121-ой странице, т.е. в конце работы. Это очень напоминает раздел сборника «Физики шутят», посвященный способам вызвать комплекс неполноценности у читателя – использовать обозначение 100 страниц, а в конце пояснить, что это совсем не то, что они думали.
- 3) Несколько непонятно звучат рассуждения о формировании агрегатов с Pt-Pt взаимодействием в случае ацетонитрила. Почему-то в объяснении звучит только то, что ацетонитрил – «компактная молекула», но в то же время, ацетонитрил – N-донорный лиганд. На первый взгляд, более ожидаемо появление металлофильных контактов в случае некоординирующего дихлорэтана. Хотелось бы услышать комментарий по этому поводу.
- 4) В разделе 2.2.1. говорится о синтезе четырех новых комплексов платины «на основе алкинилфосфониевых лигандов P1–Pn с трифлатным противоионом с дополнительным дииминовым лигандом dtbpy», однако из текста можно понять, что комплексы с хлорид-анионом и трифлат-анионом не удастся разделить, поэтому добавлялся TMACl, видимо, чтобы перевести всё в хлоридную форму, а затем Cl⁻ заменялся на BArF⁻. Это так?

Все сделанные замечания или заданные вопросы носят уточняющий характер, либо относятся к способу представления материала. Они не затрагивают сути работы и не снижают очень положительного впечатления от работы. В целом, диссертация написана хорошим научным языком, с относительно небольшим количеством ошибок и неудачных выражений. Полученные в диссертационной работе результаты, как отмечалось, достоверны, а сделанные выводы хорошо обоснованы.

С учетом всего вышесказанного считаю:

- содержание диссертации Падериной Александры Владимировны на тему «Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой π -системой: синтез и фотофизические свойства» соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия;
- диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, результаты которой соответствуют международному уровню, приносят существенный вклад в фундаментальное научное знание и имеют большую теоретическую и практическую значимость для развития химии и науки о материалах.

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

д.х.н., доцент,

главный научный сотрудник

ИНХ СО РАН

Конченко Сергей Николаевич

05.03.2025.

Подпись С.Н. Конченко заверяю

И.о. ученого секретаря, к.х.н.

05.03.2025.



Филатов Евгений Юрьевич