

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Мусиной Эльвиры Ильгизовны 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.

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, решение которой может привести к созданию практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая дизайн органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения. При этом большое количество работ посвящено алкинильным комплексам платины(II), обладающим большим широким спектром люминесценции за счет эмиссии металлоцентра и лигандного окружения, а также за счет формирования супрамолекулярных архитектур благодаря плоско-квадратной геометрии комплексов. Очевидно, что вариация лигандного окружения вокруг иона платины(II) будет значительным образом влиять на люминесцентные характеристики комплексов, поэтому поиск новых лигандов для комплексообразования с платиной(II) с целью создания люминофоров с заданными характеристиками является актуальной задачей. В настоящей работе диссертантом предлагается введение к иону платины(II) лигандов типа «донор-линкер-акцептор», где функцию донора играет алкинильный фрагмент, линкера – полиариленовый фрагмент, а электроно-акцептора – фосфониевая группа, и исследование влияния этих лигандов на фотофизические свойства комплексов. Научная новизна работы заключается в получении сведений о синтезе и люминесцентных свойствах новых смешанно-лигандных комплексов платины(II) с алкинилфосфониевыми и димииновыми, терпиридилными и циклометаллирующими C^N^N и C^N^C лигандами. Автором оптимизированы методы синтеза и разработаны методики синтеза 29 комплексов платины и набором физико-химических методов анализа установлена их структура. Исследованы фотофизические, *stimuli responsive* и нелинейно-оптические свойства полученных соединений. По результатам проведенных исследований удалось выявить некоторые закономерности «структура-свойство», которые в дальнейшем позволят прогнозировать люминесценцию в схожих соединениях и получать соединения с заданными характеристиками. В частности, выявлены: батохромное смещение максимума эмиссии при увеличении длины ариленового линкера; положительное влияние фосфониевого фрагмента на периферии комплексов, отражающееся в появлении отклика эмиссии на внешние воздействия, усилении нелинейно-оптических свойств, появлении двойной эмиссии; выявлено влияние взаимного расположения лигандов вокруг иона платины, а также размер противоиона на тип и природу эмиссии. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным и высококвалифицированным использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методов и подходов (рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, методы мультядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии), а также выполненным автором сопоставительным анализом полученных результатов. Достоверность

полученных результатов также подтверждается их опубликованием в 4 высокорейтинговых журналах международного уровня и участием в авторитетных научных мероприятиях, где были представлены и апробированы результаты диссертации. Диссертация изложена на 201 странице, из которых 55 страниц приложения, содержащего рисунки спектров, таблицы кристаллографических, спектральных данных, а также схемы некоторых неудавшихся синтезов. Диссертация имеет классическую структуру и состоит из пяти частей: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, включающего 221 источник. Во введении отражены актуальность исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре достаточно полно отражены особенности фотофизических свойств люминесцентных комплексов платины(II), в том числе с алкинильными лигандами. Обсуждение результатов представлено двумя основными частями: в первой описывается синтез целевых комплексов, а во второй детально анализируются их фотофизические свойства. В экспериментальной части приведены детали экспериментальных методик, спектральные данные и другие подробности проведенных исследований.

Принципиальных замечаний у меня не возникло, однако к работе имеется ряд вопросов и пожеланий:

- 1) В литературном обзоре в части 1.3, посвященной алкинильным комплексам платины, и 1.4., посвященной системам «донор-линкер-акцептор» на основе фосфониевых солей, отсутствует иллюстрационный материал, а автор отсылает читателя к большому количеству обзоров. Такое представление материала сильно затрудняет возможность оценить, какое место среди работ занимают исследования диссертанта.
- 2) При взаимодействии комплексов $[P(OTf)]$ с цианидом натрия благодаря более сильному транс-эффекту алкинильных лигандов по сравнению с фосфиновыми лигандами следовало ожидать замещения алкинильного лиганда, а не фосфинового. Как можно объяснить данный факт? Выделяли ли замещенный лиганд или хотя бы фиксировали наличие свободного трифенилфосфина и/или алкинилфосфониевого лиганда в фильтрате реакционной смеси методом ЯМР ^{31}P спектроскопии?
- 3) Схема 9. Хорошо известна реакция литийорганических соединений с дифенилметилфосфониевыми производными с образованием $Ph_2P(R)CH_2Li$. Наблюдали ли данную побочную реакцию при синтезе CNC-комплексов?
- 4) Стоило бы приводить данные ЯМР ^{31}P спектроскопии без развязки от протонов (наличие метильной группы должно приводить к расщеплению сигнала)
- 5) Изучалась ли устойчивость полученных комплексов в растворах различных растворителей? Зачастую для исследования оптических и фотофизических свойств комплексов используется ацетонитрил, который в большом избытке вполне способен заместить монодентатные лиганды. Так, не может ли быть необычное поведение комплекса $1NN[BArF]$ в ацетонитриле (рис.24б) связано именно с образованием комплекса с ацетонитрилом?

- б) При обсуждении люминесценции автор практически всегда объясняет причину эмиссии, однако в диссертационной работе отсутствуют сведения о квантово-химических расчетах, которые подтверждают эти предположения.
- 7) в работе имеется небольшое количество опечаток

Приведенные замечания не являются принципиальными и не затрагивают существа диссертации. На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа представляет собой научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие химии алкинильных комплексов платины(II) и открывает возможности для получения люминесцентных систем с заданными свойствами.

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, доцент,
Ведущий научный сотрудник ИОФХ им. А.Е.Арбузова –
ОСП ФИЦ «КазНЦ» РАН

Мусина Э.И.

05.03.2025



Подпись Мусина Э. И.
Заверяю Мусина Э. И.
Анисимова Е. В.
5 марта 2025г.