

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
И «Институт общей  
органической химии  
С. Курнакова РАН»  
Чл.-корр. РАН



В.К. Иванов

«16» февраля 2024 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Петюка Максима Юрьевича «**Люминесцентные комплексы рения(IV) и меди(II) с N- и P-донорными лигандами**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича посвящена разработке подходов к синтезу и управлению фотоактивностью стабильных гетеролептических комплексов Re(IV) и Cu(II), потенциально обладающих рядом практически полезных свойств, в том числе высокоэффективной фосфоресценцией с микросекундными временами жизни возбужденных состояний. Настройка параметров фотолюминесценции (длина волны излучения, время жизни и квантовый выход) за счёт регулирования особенностей пространственной и электронной структуры комплексов Re(IV) и Cu(II) посредством модификации лигандного окружения этих металлоцентров является популярной областью исследований. Помимо ярко выраженных фотофизических свойств, наличие которых открывает пути к применению таких соединений в конструировании различных типов органических светодиодов и сенсоров с люминесцентным откликом, комплексы Re(IV) и Cu(II) зачастую рассматриваются как основа агентов для биовизуализации, фототераностики и имеют потенциал к использованию в ряде других социально-значимых областей жизнедеятельности. Таким образом, **актуальность** диссертационной работы

Петюка Максима Юрьевича вполне обоснована и находится в поле важных фундаментальных исследований современной неорганической и координационной химии.

В результате проведения систематического экспериментального исследования М.Ю. Петюком впервые синтезирована, спектрально и структурно охарактеризована систематическая серия люминесцентных скорпионатных комплексов рения(I), что является важным вкладом в развитие синтетической координационной химии. Разработаны оригинальные подходы, позволяющие осуществлять тонкую настройку фотофизических характеристик комплексов Re(I) и Cu(I) за счёт рационального сочетания лигандов в координационной сфере этих металлоцентров, в том числе за счёт введения перхлорированных азотсодержащих гетероциклических хелатирующих лигандов. Всё это составляет **научную новизну** диссертационной работы М.Ю. Петюка.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Диссертация Петюка М.Ю. представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, позволяющих существенно расширить возможности синтеза люминесцентных комплексов Re(I) и Cu(I), так и с точки зрения вероятного практического применения таких комплексов, демонстрирующих заметный термохромизм, в качестве рабочих тел люминесцентных термометров.

#### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 63 таблицы и 82 рисунка, список литературы включает 209 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цель и задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, разъясняет методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения, сообщает о своём личном вкладе, степени достоверности результатов работы и публикациях.

Автор основательно подошел к анализу литературных данных по фотофизическим свойствам моноядерных гетеролептических комплексов рения(I) и меди(I), относящихся к структурным типам  $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+1}$  и  $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{0/+1}$ . В **литературном обзоре** затронуты вопросы пространственного и электронного строения таких соединений, обсуждено влияние различных типов лигандов и противоионов на фотолюминесценцию как

в твёрдом теле, так и в растворе. По результатам обзора литературы сделано общее заключение о том, что несмотря на значительное число публикаций по выбранному направлению исследований в нём всё ещё остаются малоизученные области.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Индивидуальность и фазовая чистота всех соединений надёжно подтверждена при помощи элементного анализа и рентгенофазового анализа, некоторые комплексы рения охарактеризованы спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

В разделе **«Обсуждение результатов»** проанализированы особенности разработанных синтетических подходов к получению новых соединений, осмыслены результаты структурных исследований, квантово-химических расчётов, а также результаты исследования фотофизических свойств. Подведены итоги проведённого комплексного экспериментально-теоретического исследования. Сделаны заключения о влиянии лигандной оболочки на электронную структуру и люминесцентные свойства в рамках полученных серий новых соединений.

В разделе **«Заключение»** подведены основные итоги диссертационного исследования.

В разделе **«Основные результаты и выводы»** представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** М.Ю. Петюка не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных соединений, изучению их физических свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли

следующие замечания, вопросы и комментарии:

1. Создаётся впечатление, что диссертант в значительной степени обесценил свои собственные усилия по анализу и систематизации большого объёма литературных данных, завершив обзор литературы очевидным заключением о том, что несмотря на взрывной рост числа работ по теме исследования, в ней до сих пор остаются неизученные или малоизученные области. Вместо этого хотелось бы видеть более конкретную формулировку проблем и предполагаемых путей их решения.
2. При обсуждении результатов взаимодействия  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  с бис-бидентатными лигандами *tpbz* и *tppy* автор пишет: «Избыток  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  не приводит к получению ожидаемых моноаддуктов  $[\text{Re}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$ » (с. 92 диссертации; с. 10 автореферата). На самом деле, образование симметричных биядерных производных является более выгодным вариантом, т.к. ведёт к образованию значительно большего числа химических связей, чем при формировании моноаддукта. Стоит отметить, что анализ работ по родственным комплексам  $\text{Cu}(\text{I})$ , ссылки на которые имеются в диссертации, показывает, что для них реализуется тот же биядерный структурный тип. Остаётся неясным, почему автор ожидал формирования моноаддуктов.
3. В работе указано, что поликристаллический образец комплекса **3** представлен смесью полиморфов **3a** и **3b**. В экспериментальной части (с. 84 диссертации) указано, что из синтеза образец выделялся именно в поликристаллическом состоянии, а монокристаллы комплекса **3** выращивались в результате отдельного эксперимента по диффузии паров диэтилового эфира в раствор комплекса **3** в дихлорметане. Наблюдается ли совместная кристаллизация полиморфных модификаций **3a** и **3b** в условиях одного и того же эксперимента по диффузии паров или же они получены в результате параллельных опытов?
4. Комплекс **6**· $\text{H}_2\text{O}$ , выделенный в малых количествах, продемонстрировал значительное улучшение квантового выхода люминесценции по сравнению с другими скорпионатами  $\text{Re}(\text{I})$ , рассмотренными в разделе 3.2 диссертационной работы. Помимо этого, интерес вызывает и факт неустойчивости данного комплекса к ультрафиолетовому излучению. Предпринимались ли попытки оптимизации методики синтеза данного соединения?
5. В работе получены образцы соединений **11** и **11**· $0.5\text{Et}_2\text{O}$ · $0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , при этом вопрос влияния сольватных молекул на фотофизические свойства

практически не обсуждается.

6. Из всего набора синтезированных соединений рентгенолюминесценция изучена лишь для четырёх комплексов Cu(I). Хотелось бы понять по каким критериям проводился отбор соединений на эти исследования.

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация М.Ю. Петюка является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, МГУ им. М.В. Ломоносова.

**Соответствие специальности «1.4.1. – Неорганическая химия».** Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах «Inorganic Chemistry Communications», «Mendeleev Communications», «Inorganica Chimica Acta», «Polyhedron», «Журнал структурной химии», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича «**Люминесцентные комплексы рения(II) и меди(II) с N- и P-донорными лигандами**» по объёму

выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол №1 от 14 февраля 2024 г.).

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович

16.02.2024 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН  
+7(495)775-65-85 (доб. 4-02); [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru); [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

