

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Петюка Максима Юрьевича

«Люминесцентные комплексы рения(IV) и меди(II) с N- и P-донорными лигандами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Дизайн высокоэффективных люминесцентных материалов является активно развивающимся направлением современной координационной химии. Исследования последних лет показали, что комплексы рения(IV) обладают высокоэффективной фосфоресценцией с микросекундными временами жизни возбужденных состояний. По этой причине комплексы рения(IV) активно изучаются на предмет их применения в качестве фосфоресцентных агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, фотокатализаторов, люминесцентных сенсоров и эмиттеров для OLED устройств. Особый интерес вызывают разнолигандные карбонильные комплексы рения(IV), отличающиеся высокой кинетической устойчивостью, простотой синтеза и возможностью тонкой настройки фотофизических и физико-химических характеристик за счет модификации лигандного окружения. Кроме этого, в фокусе внимания исследователей также находятся комплексы меди(II) с N- и P-донорными лигандами, способными заменить дорогостоящие люминофоры на основе платиновых металлов. Такие комплексы меди(II) характеризуются широким структурным разнообразием и способностью проявлять фосфоресценцию или термически-активированную замедленную флуоресценцию при комнатной температуре, что делает их привлекательными эмиттерами для энергоэффективных OLED устройств. Кроме того, указанные комплексы меди(II) проявили себя в качестве эффективных фотокатализаторов, активных материалов фотосенсибилизаторов солнечных батарей и оптических сенсоров. В этой связи дизайн люминесцентных комплексов рения(IV) и меди(II), выявление присущих им корреляций структура-свойство является актуальной задачей.

В ходе диссертационного исследования Петюк Максим Юрьевич поставил перед собой цель, предполагающую разработку методов синтеза эффективных люминофоров на основе координационных соединений рения(IV) и меди(II), содержащих редкие и малоизученные N- и P-донорные лиганды. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в числе которых:

- синтез трикарбонильных комплексов рения(I) на основе 1,2,4,5-тетраakis(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфино)пиридина (tpbz и tppu, соответственно), трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов (Pu_3PX , где X = NЭП, O, S), а также перхлор-1,10-фенантролина (phen-Cl₈);
- синтез диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) на основе перхлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов (PPh₃, DPEphos, Xantphos);
- структурная и спектральная характеристика полученных соединений методами РСА, РФА, ЯМР, ИК, ТГА;
- исследование фотофизических свойств синтезированных координационных соединений.

Все поставленные в работе задачи решены. При этом, работа выполнена на высочайшем экспериментальном уровне, полученные в ней результаты носят пионерский характер в области синтеза эффективных люминофоров на основе координационных соединений рения(I) и меди(I), выявленные закономерности важны для понимания взаимосвязи состава, строения и фотофизических свойств люминесцентных комплексов рения(I) и меди(I).

Рецензируемая диссертация состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего данные о ранее известных амбиполярных органических радикалах, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 154 страницах текста и включает 82 рисунков, 63 таблицы и список цитируемой литературы из 209 наименования.

В литературном обзоре обсуждаются люминесцентные свойства координационных соединений состава $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{L}]^{+/0}$ и $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{0/+}$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – дииминовый, $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ – (ди)фосфиновый, L – вспомогательный лиганды рения(I) и меди(I). В состав обзора входят подразделы, в которых обсуждаются история исследований люминесценции комплексов рения(I) и меди(I), их структурные особенности, механизм фотолюминесценции, корреляции структура-фотофизические свойства и влияние среды на люминесцентные характеристики.

В следующей главе описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений. Структура продуктов установлена методом РСА, их фазовая чистота подтверждалась методом РФА и элементным анализом. Соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, наличие в составе комплексов сольватных и координированных молекул растворителей, а также термическая устойчивость изучались с помощью ТГА. Для некоторых комплексов рения(I) дополнительно

проводилась масс-спектрометрия и изучение электрохимических характеристик методом ЦВА. Фотофизические исследования включали в себя регистрацию электронных спектров поглощения, а также люминесцентных характеристик: возбуждение, излучение, квантовая эффективность, времена жизни возбужденных состояний в твердом виде, в растворах, в пленках ПММА. Электронная структура и спектральные характеристики синтезированных соединений дополнительно изучались с помощью квантово-химических DFT и TD-DFT расчетов. Синтезы и экспериментальные манипуляции описаны тщательно, что имеет значение для воспроизведения результатов работы. Экспериментальная часть работы вопросов не вызывает.

Основная часть диссертационной работы Максима Юрьевича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных в диссертации задач. Автором работы проведено систематическое исследование, в результате которого разработаны методики синтеза новых комплексных соединений рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами, установлена их структура и изучены фотофизические свойства. В ходе проведенного исследования были синтезированы бис-P,P'-хелатные двухъядерные комплексы $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ и $[\text{Re}_2(\text{tpby})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$, обладающие желто-зеленой внутрелигандной фосфоресценцией. Впервые исследованы координационные свойства лигандов типа Ru_3PX (X = НЭП, O, S) в реакциях с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Обнаружено, что Ru_3P замещает два CO лиганда в $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, образуя нейтральный хелатный комплекс $[\text{Re}(\text{N},\text{N}'\text{-Ru}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, а Ru_3PO и Ru_3PS в аналогичных условиях замещают две CO группы и Br^- , что дает катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Ru}_3\text{PX})(\text{CO})_3]\text{Br}$ (X = O или S). Изучение свойств скорпионатов рения(I) показало, что им присуща эмиссия в желто-зеленой области, и она характеризуется ярко выраженным термохромизмом: охлаждение кристаллических образцов от 300 до 77 К приводит к гипсохромному смещению профиля эмиссии на 35–78 нм.

Автором впервые в координационной химии Re(I) использован перхлор-1,10-фенантролин (phen-Cl_8) – сильно π -акцепторный лиганд, что позволило получить комплексы $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ и $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{MeCN})]\text{OTf}$ с люминесценцией в красной и ближней ИК области. Показано, что профили поглощения, возбуждения и испускаемая люминесценции данных комплексов существенно смещены в длинноволновую область по сравнению таковыми для аналогичных комплексов с 1,10-фенантролином. Так, при переходе от $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ к $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$, максимум эмиссии смещается от 527 до 685 нм в твердом состоянии и от 554 до 730 нм в растворе.

Максимом Юрьевичем с использованием перхлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов синтезировано семейство комплексов состава $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$, проявляющих высокоэффективную термически-активированную замедленную флуоресценцию при комнатной температуре. Полученные комплексы в твердом виде характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 67%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию. Поликристаллические образцы этих соединений обладают термохромизмом фотолюминесценции: при охлаждении от 300 до 77 К цветность их излучения сдвигается в красную область, а максимумы эмиссии претерпевают батохромный сдвиг на 24–30 нм.

Один из наиболее важных результатов работы заключается в том, что найден подход к существенному батохромному смещению профиля эмиссии соединений типа $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, основанный на стратегии галогенирования дииминового лиганда, что может быть использовано для создания новых фосфоресцентных материалов, профили возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей. Еще один ценный результат: показано, что фотолюминесценция $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ при комнатной температуре имеет природу термически-активированной замедленной флуоресценции и характеризуется высокой квантовой эффективностью. Кроме того, в ряду комплексов $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ обнаружено редкое явление – рентгенолюминесценция.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа и целого ряда других методов, умение анализировать массивы сложных экспериментальных данных.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации 5 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликованы тезисы 3 докладов на конференциях с международным участием. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; нет в ней опечаток и неудачных выражений. По работе можно высказать следующие замечания.

1. В работе обсуждаются особенности взаимодействия комплекса $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ с производными Ru_3P или Ru_3PX ($\text{X} = \text{O}$ или S). Показано, что с Ru_3P реакция приводит к получению нейтрального комплекса $[\text{Re}(\text{N},\text{N}'\text{-Ru}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, тогда как с Ru_3PO и Ru_3PS в аналогичных условиях образуются катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Ru}_3\text{PX})(\text{CO})_3]\text{Br}$. Недостатком работы служит, что автор ограничился констатацией факта, но не приводит подобные литературные примеры, не обсуждает причины различной реакционной способности Ru_3P , Ru_3PO и Ru_3PS .

2. В работе получен широкий ряд комплексов состава $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$, обладающих выраженным термохромизмом фотолюминесценции. Было бы целесообразно рассчитать присущие комплексу удельные величины сдвига максимума эмиссии, сравнить их в ряду полученных соединений, а также сопоставить с подобными характеристиками комплексов другого типа.

3. При изучении свойств комплексов $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$ было обнаружено явление рентгенолюминесценции, заключающееся в том, что комплексы при 300 К под действием рентгеновских лучей излучают на длинах волн в диапазоне 630-682 нм. Явление необычное и полезное с практической точки зрения, однако в работе отсутствуют рассуждения о его возможной природе, и не приводятся литературные примеры. Отсутствуют даже данные обладает ли подобными свойствами комплекс подобного строения с 1,10-фенантролином.

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича «Люминесцентные комплексы рения(І) и меди(І) с N- и P-донорными лигандами» полностью соответствует требованиям ВАК России. Данная работа, выполненная в области координационной химии, внесла существенный вклад в разработку методов синтеза комплексных соединений рения(І) и меди(І) с N- и P-донорными лигандами, изучение их состава, строения, фотофизических свойств; определение взаимосвязи между строением и люминесцентными свойствами. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационное исследование соответствует критериям пунктов 9-11, 13, 14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

наук, а ее автор Петюк Максим Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович



Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru



И. К. Коршевец

16 февраля 2024 г.

