

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Петюка Максима Юрьевича «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-
донорными лигандами» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Брылева Константина Александровича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Дыбцева Данила Николаевича**, доктора химических наук, доцента **Конченко Сергея Николаевича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Петюка Максима Юрьевича** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение.**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 26.10.2023 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 5 статьях, опубликованных **Петюком Максимом Юрьевичем** в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 3 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 94 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.

5. В диссертационной работе описаны способы получения координационных соединений рения(I) и меди(I) с дииминовыми и ди(фосфиновыми) лигандами. Подробно рассматривается их строение и люминесцентные свойства. Для каждой серии комплексов представлена обобщенная и оптимизированная методика, которая приводит к образованию соединений с высокими выходами.

Были синтезированы бис-*P,P'*-хелатные двухъядерные комплексы $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ и $[\text{Re}_2(\text{tppy})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$, обладающие малохарактерной для трикарбонильных комплексов рения(I) желто-зеленой внутрилигандной фосфоресценцией при 300 К.

Исследован координационный потенциал лигандов с общей формулой $\text{Ru}_3\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} =$ неподеленная пара электронов, O, S) в реакциях с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Обнаружено, что Ru_3P замещает два лиганда CO в $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, образуя нейтральный комплекс $[\text{Re}(\text{N},\text{N}'\text{-Ru}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$. В тех же условиях $\text{Ru}_3\text{P}=\text{O}$ и $\text{Ru}_3\text{P}=\text{S}$ замещают две молекулы CO и анион Br^- в $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, образуя катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Ru}_3\text{P}=\text{X})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ($\text{X} = \text{O}$ или S). Данные катионные комплексы являются первыми примерами скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию. Максимум эмиссии комплексов находится в малотипичной желто-зеленой области при 300 К и характеризуется ярко выраженным термохромизмом – охлаждение до 77 К приводит к гипсохромному смещению максимума излучения на 35–78 нм, что может быть использовано для люминесцентной термометрии.

Разработана новая эффективная стратегия смещения излучения люминесцентных комплексов $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$ в глубоко красную область путем перхлорирования дииминового лиганда. Обнаружено, что полосы излучения, возбуждения и поглощения комплексов $[\text{Re}(\text{phenCl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{phenCl}_8)(\text{CO})_3\text{OTf}]$ и $[\text{Re}(\text{phenCl}_8)(\text{CO})_3(\text{MeCN})]\text{OTf}$ сильно смещены в длинноволновую область по сравнению с родственными комплексами на основе незамещенного фенантролина. В частности, при переходе от $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ к $[\text{Re}(\text{phenCl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$ максимум излучения смещается от 527 до 685 нм в твердом состоянии и от 554 до 730 нм в растворе.

На основе phenCl_8 и фосфиновых солигандов получена линейка гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) $[\text{Cu}(\text{phenCl}_8)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{phenCl}_8)(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{phenCl}_8)(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{phenCl}_8)(\text{xantphos})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, проявляющих термоактивированную замедленную флуоресценцию при комнатной температуре. Поликристаллические образцы характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовыми выходами до 67 %, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию. Твердые соединения обладают ярко выраженным термохромизмом фотолюминесценции – при охлаждении с 300 К до 77 К цветность излучения сдвигается в красную область, а максимум эмиссии претерпевает батохромное смещение на 23–30 нм. Комплексы также демонстрируют

фотолюминесценцию в растворе CH_2Cl_2 и в пленках ПММА и могут быть использованы в биологических приложениях, таких как биовизуализация и фотодинамическая терапия рака.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Петюка Максима Юрьевича «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Казанцева Максима Сергеевича**, кандидата химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– **Третьякова Евгения Викторовича**, доктора химических наук, ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.**

 д.х.н., профессор РАН **Брылев Константин Александрович**

 д.х.н., профессор РАН **Дыбцев Данил Николаевич**

 д.х.н., доцент **Конченко Сергей Николаевич**

Подписи Брылева К.А.,
Дыбцева Д.Н., Конченко С.Н.
заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

11.12.2023

