

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Петюка Максима Юрьевича**
«ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(I) И МЕДИ(I)
С N- И P-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Координационные соединения рения и меди представляют широкий интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения благодаря синтетической доступности, вариативности лигандного окружения и возможности настройки функциональных свойств, а также потенциальным практическим применениям в качестве люминофоров, фотокатализаторов, биологических меток и сенсоров, рентгеновских датчиков и т.д. Ярко-люминесцирующие комплексы, в частности на основе переходных металлов, распространенных в земной коре, также чрезвычайно востребованы для использования в качестве светоизлучающих активных слоев в OLED устройствах нового поколения. В частности, диимин-дифосфиновые комплексы меди(I) являются перспективными кандидатами для замены традиционных люминофоров на основе платиновых и редкоземельных металлов. Данные комплексы меди(I) способны проявлять эффективную фосфоресценцию и термически-активированную задержанную флуоресценцию (ТАЗФ), а благодаря низкой стоимости, они вполне могут составить конкуренцию используемым в настоящее время активным компонентам светодиодных устройств. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Петюка Максима Юрьевича не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы Петюка М.Ю. заключается в разработке подходов к синтезу, физико-химической характеристике с использованием современного комплекса физико-химических методов и исследовании люминесцентных свойств серии люминесцентных комплексов на основе рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами, в том числе малоизученными и редкими лигандами. В частности, в диссертационной работе были впервые в координационной химии Re(I) изучены соединения с перхлор-1,10-фенантролином – перспективным π-акцепторным лигандом. В работе были синтезированы, охарактеризованы и детально изучены 12 новых координационных соединений, структуры которых внесены в Кембриджскую базу структурных данных.

Теоретическая значимость диссертации заключается в разработке подходов к синтезу и получении фундаментальных знаний о структуре, физико-химических и

оптических свойствах серии координационных соединений рения и меди, что является ценным вкладом в координационную и физическую химию. Фотофизические характеристики исследуемых соединений, изученные в диссертации Петюка М.Ю. вносят также вклад в развитие подходов для дизайна и целенаправленного получения функциональных материалов с заданными свойствами, что определяет **практическую значимость** представленной диссертационной работы. Некоторые из исследуемых соединений являются перспективными для использования в качестве люминофоров в светоизлучающих устройствах, температурных и рентгеновских сенсорах.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 154 страницах, содержит 82 рисунка, 63 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, включающего 209 наименований (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы).

Во **введении** к диссертационной работе четко сформулированы актуальность темы исследования, его научная новизна, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы. В данном разделе также изложены теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований, апробация работы, данные о публикациях, соответствие специальности 1.4.1 – неорганическая химия и указан личный вклад автора.

Литературный обзор диссертации Петюка М.Ю. разделен две части, посвященные комплексам рения(I) с N^N -донорными лигандами и комплексам меди (I) с N^N - и P^P -донорными лигандами соответственно. Обзор хорошо структурирован и содержит литературные данные о получении комплексных соединений на основе упомянутых металлов, их структурных особенностях, механизмах фотолюминесценции и влиянии различных параметров на оптические свойства. Следует отметить, что обзор содержит большое число таблиц с различными фотофизическими характеристиками и, в некоторых случаях представлено обсуждение зависимости люминесцентных свойств от структуры и окружения молекул. В литературном обзоре также представлены способы настройки различных фотофизических параметров исследуемых соединений, что немаловажно для целенаправленного дизайна высокоэффективных люминофоров для практических применений. Литературный обзор заканчивается заключением и формулированием мотивации к диссертационной работе.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть и содержит подробное описание используемых синтетических методик и некоторые данные характеризации соединений методами элементного анализа, ^1H и ^{31}P ЯМР, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. Все синтетические методики достаточно подробно описаны и позволяют воспроизвести проделанные эксперименты. Большинство соединений были получены с высокими выходами и детально охарактеризованы. Согласно рентгенофазовому анализу, почти все полученные соединения являются фазово-чистыми за исключением соединения 3, которое представлено смесью двух полиморфов.

Третья глава диссертации содержит четыре раздела, посвященных синтезу комплексных трикарбонильных комплексов рения и комплексов меди. *Первый раздел* посвящен синтезу и исследованию фотофизических свойств трикарбонильных комплексов рения с тетракис(дифенилфосфино)бензолом (tpbz) и тетракис(дифенилфосфино)пиридином (tpyu). Диссертантом были синтезированы изоструктурные комплексы состава $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ (1) и $[\text{Re}_2(\text{tpyu})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ (2), которые образованы двумя P,P'-хелатированными звеньями $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$, лежащими по разные стороны от плоскости центрального бензольного или пиридилного кольца тетрафосфиновых лигандов. Далее автором были детально изучены фотофизические параметры соединений и показано, что для производного на основе tpbz квантовый выход фотолюминесценции в порошке составил $\sim 1\%$, а при охлаждении наблюдается термохромизм люминесценции – профиль эмиссии смещается в синюю область и его интенсивность растет. Для комплекса 2 квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) составил 12%, при этом изменение цвета эмиссии при охлаждении не обнаружено. Во *втором разделе* третьей главы были синтезированы трикарбонильные комплексы рения(I) 3-6 с фосфиновыми лигандами. Большинство комплексов было выделено в виде сольватов, а для комплекса 3 обнаружено два полиморфа, имеющих схожую кристаллическую упаковку. Комплексы 3-5 обладали достаточно низкими квантовыми выходами ФЛ $\sim 0.5\%$ и широкими неразрешенными полосами эмиссии. С помощью квантовохимических расчетов было показано, что люминесценция комплексов 3-6 обусловлена возбужденными состояниями типа $^3(\text{M}+\text{CO})\text{LCT}$. Полученные соединения 3-6 также обладали эффектом термохромизма люминесценции. *Третий раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен синтезу и исследованию трикарбонильных комплексов Re(I) с перхлорфенантролином в качестве сильного электроноакцепторного лиганда. Автором были синтезированы три новых комплекса состава $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$ (7), $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{OTf}]$ (8) и $[\text{Re}(\text{phen-}$

$\text{Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{MeCN})\text{]OTf}$ (9). Полученные соединения были детально охарактеризованы, в том числе методом РСА. Фотофизические характеристики соединений 7-9 были детально изучены в растворах и кристаллическом виде и показано, что максимумы излучения в твердом теле лежат в области 600-700 нм, а квантовые выходы достаточно низки (1-2%). В растворе излучение комплексов 7 и 9 также характеризуется низкой излучающей способностью с квантовыми выходами ФЛ 1-2%. Основным достижением данного раздела является демонстрация эффекта перхлорирования фенантролинового лиганда, который заключается в смещении максимумов излучения в красную область на ~160-170 нм по сравнению с соединениями на основе незамещенного 1,10-фенантролина. *Четвертый раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен синтезу и исследованию комплексов состава $[\text{Cu}(\text{phen}-\text{Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$, где $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ – 2 PPh_3 (10), DPEphos (11), Xantphos (12). Соединения были выделены с высокими выходами 93-97% и охарактеризованы комплексом физико-химических методов и РСА. Диссертантом показано, что комплексы 10-12 проявляют слабую ФЛ в растворе с максимумами 682, 690 и 672 нм соответственно. В полимерной матрице полученные соединения продемонстрировали более эффективную эмиссию с квантовыми выходами до 5%, что свидетельствует о том, что блокирование внутримолекулярных колебаний повышает эффективность излучения. В кристаллических образцах комплексы 10-12 имели еще большую эффективность излучения до 67% для сольвата $12 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, при этом излучение обусловлено эффектом ТАЗФ, что перспективно для использования в светоизлучающих устройствах. Для комплексов 10-12 дополнительно была изучена рентгенолюминесценция. Показано, что при облучении образца рентгеновскими лучами соединения люминесцируют на длинах волн близких к ФЛ. Данный эффект достаточно редкий и представляет интерес для использования в сенсорах, сцинтилляторах и детекторах рентгеновского излучения. **Выводы** диссертации Петюка Максима Юрьевича основываются на полученных результатах, **достоверность которых сомнений не вызывает.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации содержит большой объем данных, хорошо структурирован по типу используемых металлов и лигандов, физико-химическим и фотофизическим характеристикам, литературный обзор и обсуждение результатов хорошо отражают достижения соискателя в контексте современной науки, новизну и значимость проведенных исследований.

В качестве **замечаний** к диссертационной работе можно выделить следующее:

- 1) В качестве стилистических замечаний можно отметить небольшое количество опечаток, употребление не совсем классического термина «межсистемная конверсия», а также в нескольких местах перепутаны термины «батохромный» и «гипсохромный» (стр. 95 и 105).
- 2) Немного осложняет восприятие текста диссертации обилие таблиц с большим количеством данных и сравнительно небольшое количество рисунков. Например, данные ЦВА для соединений 3-5 было бы удобнее воспринимать в виде вольтамперных кривых.
- 3) Из текста диссертации не совсем ясно, почему рентгенолюминесценция была исследована только для комплексов 10-12, а не для других полученных соединений.
- 4) Автором было показано, что многие соединения обладают термохромизмом люминесценции при охлаждении, однако для более практических применений было бы интересно также изучить термохромизмом люминесценции и при нагревании.
- 5) Поскольку соединения могут менять интенсивность и спектральные характеристики при температурных воздействиях интересно также было бы и исследовать механохромизм полученных соединений.

Указанные замечания **не снижают** качества и значимости диссертационной работы Петюка Максима Юрьевича, во многом носят рекомендательный характер и могут служить направлением для дальнейшего развития исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 5 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Кроме того, автором опубликованы тезисы 3 докладов на профильных международных и российских конференциях.

Таким образом, работа Петюка Максима Юрьевича на тему «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена доступным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных синтетических и фотофизических экспериментов. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. Таким образом, в научно-квалификационной работе Петюка Максима Юрьевича

решена задача создания новых люминофоров на основе соединений рения(II) и меди(II), содержащих N- и P-донорные лиганды. Некоторые из полученных соединений являются перспективными функциональными материалами для оптоэлектроники и сенсорики. По новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам представленная диссертационная работа **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Петюк Максим Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),

Старший научный сотрудник,

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +7(383)3307387

e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

Казанцев Максим Сергеевич

5.02.2024

Подпись Казанцева М.С. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.

« 5 » февраля 2024 г.