

Отзыв

на автореферат диссертационной работы *Петюка Максима Юрьевича* «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа *Петюка Максима Юрьевича* посвящена синтезу новых координационных соединений рения(I) и меди(I), содержащих как малоизученные N- и P-донорные лиганды, такие как 1,2,4,5-тетраakis(дифенилфосфино)бензол и 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфино)пиридин (tpbz и tppy, соответственно), трис(2-пиридил)фосфин (Ru_3P) и его халькогениды (Ru_3PO , Ru_3PS), перхлор-1,10-фенантролин (phen-Cl_8), так и достаточно распространенные в практике современной координационной химии PPh_3 , (оксиди-2,1-фенилен)бис(дифенилфосфин) (DPEphos), 9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен (Xantphos). В диссертационной работе Петюка М.Ю. акцент был сделан на исследовании структурных, спектральных, а также фотофизических (в особенности фотолюминесцентных) свойств серии новых координационных соединений.

Обсуждая актуальность и практическую значимость работы, следует отметить, что комплексы рения(I) активно исследуются как перспективные фосфоресцентные агенты для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, а также как фотокатализаторы, люминесцентные сенсоры и эмиттеры для PhOLED устройств. В свою очередь гетеролептические диимин-дифосфиновые комплексы меди(I) рассматриваются в научной литературе в качестве перспективной замены традиционных люминофоров на основе платиновых металлов. В этом плане автором был впервые предложен подход к батохромному смещению профиля эмиссии соединений типа $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, основанный на стратегии перхлорирования фенантролинового лиганда, который может быть использован для создания новых фосфоресцентных материалов, профили возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей. По результатам исследования фотофизических свойств $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P}$ – 2PPh_3 , DPEphos, Xantphos) данные соединения представляются интересными с точки зрения возможности их применения в качестве эмиттеров для TADF и OLED устройств.

В плане научной новизны среди результатов, полученных в работе Петюка М.Ю., необходимо отметить, исследования координационных свойства лигандов типа Ru_3PX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) и Ru_3P 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^- в $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, давая катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Ru}_3\text{PX})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ($\text{X} = \text{O}$ или S). Были синтезированы новые комплексы $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ и

$[\text{Re}_2(\text{trpy})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$. Впервые в координационной химии Re(I) использован перхлор-1,10-фенантролин и синтезированы комплексы $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ и $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{MeCN})]\text{OTf}$, также получено семейство комплексов состава $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$ (P^\wedgeP – 2PPh_3 , DPEphos , Xantphos).

Экспериментальные исследования выполнены на высоком уровне, а полученные комплексные соединения охарактеризованы с использованием спектра современных физико-химических методов анализа (методы РСА, РФА, ТГА, ИКС, ЯМР и др.). Принципиальных замечаний по работе нет, однако при знакомстве с авторефератом диссертации возник ряд вопросов: 1) есть ли у автора работы гипотеза, объясняющая причину различия в структуре продуктов реакции лигандного замещения между Ru_3P , Ru_3PO или Ru_3PS и $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; 2) что в большей степени влияет на искажение валентного угла N–Cu–N в соединениях типа $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]^{0+}$ относительно известных литературных примеров: природа перхлорированного фенантролина или стерические препятствия, вызванные присутствием в координационной сфере переходного металла моно- и дифосфиновых лигандов?

На основании анализа диссертационной работы Петюка Максима Юрьевича в форме автореферата можно отметить, что в целом диссертантом выполнены многоплановые исследования, выводы работы хорошо отражают её основные моменты. Основные результаты исследований автора отражены в публикациях в российских и зарубежных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также апробированы на всероссийских и международных конференциях. По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича соответствует п. 9 «Положения ВАК о порядке присуждения ученой степени», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

664003, г. Иркутск, К. Маркса 1, тел. 8-(3952)-52-10-82, e-mail: suslov@chem.isu.ru



/Суслов Дмитрий Сергеевич