

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 (химические науки)

Бурно развивающимся направлением современной координационной химии является дизайн и синтез высокоэффективных люминесцентных материалов на основе распространенных в земной коре металлов. Так, гетеролептические дииминдифосфиновые комплексы $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{0/+1}$ рассматриваются сейчас в качестве перспективной замены традиционных люминофоров на основе платиновых металлов. Такие комплексы меди(I) характеризуются сравнительно низкой стоимостью, широким структурным разнообразием и способностью проявлять фосфоресценцию или термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ, англ. TADF) при комнатной температуре, что делает их привлекательными эмиттерами для энергоэффективных LEECs и OLED устройств (PhOLEDs и TADF OLEDs). Стоит отметить, что и люминесцентные комплексы рения(I) привлекают внимание исследователей своей синтетической доступностью и высокоэффективной фосфоресценцией с микросекундными временами жизни возбужденных состояний. Благодаря этим характеристикам 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 связи с этим, большое структурное разнообразие и настройка фотофизических характеристик в широком диапазоне указанных рениевых и медных люминофоров, а также широкий набор свойств и перспективных приложений обуславливает огромный фундаментальный и прикладной интерес к работам, посвященным люминесцентным комплексам рения(I) и меди(I) на основе N- и P-донорных лигандов. Целью работы является создание новых эффективных люминофоров на основе координационных соединений рения(I) и меди(I), содержащих редкие и малоизученные N- и P-донорные лиганды.

В ходе выполнения диссертационной работы автором получен ряд интересных результатов. Так, Петюк М. Ю. синтезировал 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 внутрелигандной фосфоресценцией. Впервые были исследованы координационные свойства лигандов типа Ru_3PX ($\text{X} = \text{N}\bar{\text{E}}\text{P}, \text{O}, \text{S}$) в реакциях с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ и получен первый пример люминесцентных скорпионатов рения(I). Эмиссия комплексов рения(I) с Ru_3PX ($\text{X} = \text{N}\bar{\text{E}}\text{P}, \text{O}, \text{S}$) проявляется в желто-зеленой области спектра и характеризуется ярко выраженным термохромизмом: охлаждение кристаллических образцов от 300 до 77 К приводит к гипсохромному смещению профиля эмиссии на 35–78 нм. На примере перхлор-1,10-фенантролина впервые продемонстрирована перспективность перхлорирования дииминового лиганда как стратегии, обеспечивающей существенный сдвиг профилей поглощения, возбуждения и излучения люминесценции классических ди-иминовых комплексов рения(I) и меди(I) в красную и ближнюю ИК-области. Так, используя эту стратегию, удалось сместить максимум эмиссии комплекса $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$ в красную область на 0.54 эВ по сравнению с его аналогом на основе незамещенного 1,10-фенантролина. Впервые в координационной химии Re(I) использован перхлор-1,10-фенантролин – сильно π -акцепторный лиганд – и на этой основе разработана высокоэффективная стратегия значительного смещения профиля люминесценции комплексов $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+1}$ в красную и ближнюю ИК-области путем перхлорирования дииминового фрагмента. Автором было установлено, что комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} = 2 \text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) в поликристаллическом виде

при комнатной температуре проявляют термически-активированную замедленную флюоресценцию с квантовой эффективностью вплоть до 67%, а также рентгенолюминесценцию.

Практическая значимость научной работы заключается в получении люминесцентных комплексов рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами, обладающих не только высокой эффективностью люминесценции, но и ярко выраженными термохромизмом люминесценции и рентгенолюминесценцией (для [комплексов $\text{Cu}(\text{phen-Cl8})(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P}$ – 2 PPh_3 , DPEphos , Xantphos)). Так, комплексы $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$, $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{CO})_3\text{Br}]$ и $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{PS})(\text{CO})_3\text{Br}]$ обладают ярко выраженным термохромизмом люминесценции, и потенциально могут использоваться в качестве люминесцентных термометров. Предложенный подход к существенному батохромному смещению профиля эмиссии соединений типа $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+1}$, основанный на стратегии перхлорирования дииминового лиганда, может быть использован для создания новых фосфоресцентных материалов, профили возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей.

Достоверность научных результатов диссертационной работы обеспечивает широкое привлечение современных методов физико-химического анализа: структуры полученных комплексов рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами надежно охарактеризованы с помощью методов РСА, РФА, ЯМР, ИК. По теме диссертации опубликовано 5 статей в высокорейтинговых зарубежных и российских журналах.

Автореферат изложен ясным, строгим, логичным языком и читается с большим интересом. Работа выполнена на высоком научном уровне, к ней нет замечаний в части актуальности, объема экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов.

Учитывая все вышесказанное, считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных данных диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами», удовлетворяет требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Петюк Максим Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «1.4.1.- Неорганическая химия».

Дата составления отзыва: «26» февраля 2024 г.

Загидуллин Алмаз Анварович,
Кандидат химических наук по специальности
02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»,
старший научный сотрудник Технологической лаборатории
Института органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.
Почтовый адрес: Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика
Арбузова, дом 8.
Тел.: (843) 2739365, zagidullin@iopcr.ru

Подпись Загидуллин А.А.
наименование организации ИОПХ
Дата 26 февраля 2024 г.
Аннотация Анисимова Е. В.