

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН

К.А.Брылев

«02» 11 2023 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук**

Диссертация Петюка Максима Юрьевича на тему «Люминесцентные комплексы рения(І) и меди(І) с N- и P-донорными лигандами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по настоящее время Петюк Максим Юрьевич обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2018 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 3 апреля 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

Научный руководитель – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН Артемьев Александр Викторович.

**На семинаре отдела присутствовали:** 45 сотрудников отдела, в том числе 9 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н., доцент Шубин Ю.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., чл.-к. РАН, д.х.н. Федин В.П.), 3 доктора наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 19 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Бородин А.О., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Макотченко

Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Чеплакова А.М., к.х.н. Филатов Е.Ю., к.х.н. Усольцев А.Н.).

**Слушали:** доклад соискателя Петюка Максима Юрьевича по диссертационной работе «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами».

Рецензент – к.х.н. Усольцев Андрей Николаевич (ИНХ СО РАН).

**Вопросы задавали:** д.х.н. Конченко С.Н. (На слайде 16 опечатка? Что объединяет Ваши исследования? Что подразумеваете под OLED-устройствами? Карбонильные комплексы рения(I) где-то используются? Растворимы ли в спирте комплексы рения(I) с октахлорфенантролином?); д.х.н. Брылев К.А. (Изучали ли электролюминесценцию? Есть ли примеры подобных комплексов, которые проявляют электролюминесценцию? Что происходит с комплексом 6 при фотовозбуждении? Почему не изучили люминесценцию комплекса 6 при низкой температуре? Были ли попытки повторного получения комплекса 6? Изучали ли люминесценцию скорпионатов рения(I) в растворе? Какими методами охарактеризованы соединения? Какая спектроскопия применялась, и что было отмечено по результатам спектроскопии? Регистрировали ли спектры электронного поглощения? Приводили ли коэффициенты экстинции соединений?); д.х.н. Потапов А.С. (При какой длине волны возбуждения сняты спектры эмиссии комплекса 7? Искажение октахлорфенантролина было обнаружено впервые? Может ли быть такое, что в Вашем случае это из-за растянутых элипсоидов? Рений(I) парамагнитный? Можно ли снять спектры  $^{13}\text{C}$  этих соединений? Где опубликована часть про медные соединения?); д.х.н. Шестопалов М.А. (Что такое OLED 3-го и 3+ поколений? Синглетное излучательное состояние для медных комплексов выше по энергии, чем триплетное? Полученные Вами люминофоры – OLED 3+ поколения? Это доказано в Вашей работе или предполагается на основе литературных данных? Есть ли доказательство того, что реализуется триплет-синглетный переход? Планируются ли квантово-химические расчеты по медным соединениям? Входят ли расчеты в диссертационную работу? Любые красные люминофоры можно применять в медицине? Какие есть ограничения на применение соединений в медицине? Комплексы растворимы в воде? В чем растворяются Ваши комплексы? Комплексы реагируют с водой?); к.х.н. Демаков П.А. (Как готовили поликристаллические образцы для люминесцентных измерений? Специально ли получали кристаллы для измерений или использовали порошки?); д.х.н. Лавренова Л.Г. (В каком виде получаются комплексы? Они все вырастают в виде монокристаллов или сначала получаете поликристаллическую фазу, а потом выращиваете монокристаллы? Почему не указано данных элементного анализа?); д.х.н. Шубин Ю.В. (В диссертации есть данные РФА? Расчетные и экспериментальные дифрактограммы совпадают? Синтезы веществ проводили по одному разу? Насколько воспроизводятся выходы?); д.х.н. Дыбцев Д.Н. (Как реализовался эксперимент с рентгенолюминесценцией? Что использовалось в качестве источника? Какой материал трубки? Какими критериями должно обладать вещество, чтобы оно обладало рентгенолюминесценцией? С точки зрения поглощения рентгеновского излучения насколько «рыхлая» структура комплексов? Насколько эффективно поглощение рентгеновских лучей медными комплексами?); д.х.н. Коренев С.В. (Использовался ли избыток лиганда в синтезах, либо брались стехиометрические соотношения реагентов? Влиял ли избыток лиганда на выход? Выход соединения 11 равный 100% был получен в реакции с избытком лиганда? Выход считали на металл?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Петюка М.Ю. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе».

**Личный вклад автора.** Автором самостоятельно был осуществлен синтез координационных соединений. Диссертант самостоятельно подбирал условия синтеза, выращивания монокристаллов, а также осуществлял пробоподготовку образцов для физико-химических методов анализа и интерпретацию полученных результатов. В ходе работы автором был проанализирован большой массив литературных данных по теме исследования. Совместно с научным руководителем проводились планирование хода работы и подготовка материалов к публикации.

**Актуальность темы исследования.** Люминесцентные комплексы рения(I) вызывают значительный интерес исследователей. Высокие квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне открывают возможность использования материалов на основе рениевых люминофоров для визуализации биологических объектов, для фотодинамической терапии рака, при создании сенсоров и светоизлучающих устройств. Особое внимание привлекают  $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{0/+1}$  – галокарбонильные комплексы рения(I), стабилизированные хелатными дииминовыми лигандами. Данные соединения выгодно отличаются простотой синтеза, высокой термической и кинетической устойчивостью, а также фотостабильностью. Благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию и низкоэнергетическим  $\pi^*$ -орбиталям дииминовых лигандов по типу *bpy* и *phen*, такие комплексы способны проявлять фосфоресценцию с долгоживущими возбужденными состояниями, вызванными переносом заряда с металла на лиганд или внутри лиганда. Тонкая настройка фотофизических свойств для данных соединений возможна как за счет дииминового фрагмента, так и путем варьирования вспомогательного лиганда L. В то же время подобные комплексы рения на основе хелатных фосфиновых лигандов остаются практически неизученными, хотя такие соединения являются не менее перспективными люминофорами.

С другой стороны, одним из бурно развивающихся направлений современной химии является дизайн высокоэффективных люминесцентных материалов, на основе распространенных в земной коре металлов. В частности,  $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$  – гетеролептические диимин-дифосфиновые комплексы меди(I) – рассматриваются в качестве перспективной замены традиционных люминофоров на основе платиновых металлов. Такие комплексы меди(I) характеризуются низкой стоимостью, структурным разнообразием и способностью проявлять фосфоресценцию и высокоэффективную ТАЗФ

при комнатной температуре, что делает возможным их использование при конструировании OLED-устройств II и III поколений соответственно. Кроме того, комплексы такого типа могут быть использованы в качестве ключевых элементов в сенсорах, фотокатализаторах, и фотосенсибилизаторах для солнечных батарей.

Таким образом, большое структурное разнообразие и настройка фотофизических характеристик в широком диапазоне указанных рениевых и медных люминофоров, а также широкий набор свойств и перспективных приложений обуславливает взрывной рост количества работ, посвященных люминесцентным комплексам меди(I) и рения(I) с N- и P-донарными лигандами.

**Научная новизна.** Были синтезированы бис-P,P'-хелатные двухъядерные комплексы  $[Re_2(tpbz)(CO)_6Br_2]$  и  $[Re_2(tppy)(CO)_6Br_2]$ , обладающие малохарактерной для трикарбонильных комплексов рения(I) желто-зеленой внутрилигандной фосфоресценцией при 300 К.

Исследован координационный потенциал  $Pu_3P=X$  ( $X = \text{НЭП}, \text{O}, \text{S}$ ) в реакциях с  $[Re(CO)_5Br]$ . Обнаружено, что  $Pu_3P$  замещает два CO-лиганда в  $[Re(CO)_5Br]$ , образуя нейтральный комплекс  $[Re(N,N'-Pu_3P)(CO)_3Br]$ . В тех же условиях  $Pu_3P=O$  и  $Pu_3P=S$  замещают две группы CO и  $Br^-$  в  $[Re(CO)_5Br]$ , образуя катионные скорпионаты  $[Re(N,N',N''-Pu_3P=X)(CO)_3]Br$  ( $X = \text{O}$  или  $\text{S}$ ). Данные катионные комплексы являются первыми примерами скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию. Эмиссия комплексов проявляется 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.

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

На основе phen-Cl<sub>8</sub> и фосфиновых солигандов получена линейка гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов меди(I)  $[Cu(\text{phen}-\text{Cl}_8)(PPh_3)_2]\text{PF}_6$ ,  $[Cu(\text{phen}-\text{Cl}_8)(DPEPhos)]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ ,  $[Cu(\text{phen}-\text{Cl}_8)(DPEPhos)]\text{PF}_6$ ,  $[Cu(\text{phen}-\text{Cl}_8)(xantphos)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , проявляющих ТАЗФ 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и в пленках ПММА.

**Практическая значимость.** Исследование люминесценции  $[Re_2(tpbz)(CO)_6Br_2]$  и  $[Re_2(tppy)(CO)_6Br_2]$  вносит существенный вклад в малоизученную фотофиизику дифосфиновых комплексов рения(I).

Катионные скорпионаты  $[Re(N,N',N''-Pu_3P=X)(CO)_3]Br$  ( $X = \text{O}$  или  $\text{S}$ ) являются первыми примерами скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию.

Комплексы  $[Re_2(tpbz)(CO)_6Br_2]$ ,  $[Re(Py_3P)(CO)_3Br]$ ,  $[Re(Py_3P=S)(CO)_3]Br$  и  $[Re(Py_3P=O)(CO)_3]Br$  обладают ярко выраженным термохромизмом люминесценции, что позволяет потенциальное использование материалов на основе данных комплексов в люминесцентной термометрии.

Все вышеперечисленные соединения рения(I) излучают в желто-зеленой области спектра, что малохарактерно для трикарбонильных комплексов рения(I).

Разработана новая эффективная стратегия смещения излучения  $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{0/+}$  в низкоэнергетическую область путем перхлорирования дииминового лиганда. Совместно с модификацией вспомогательного лиганда L данный способ дизайна диимина может позволить батохромно смещать эмиссию  $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{0/+}$  в область ближнего ИК. Полученный  $[Re(phen-Cl_8)(CO)_3Br]$  способен к возбуждению и эмиссии в области прозрачности биологических тканей. Таким образом, субстраты на основе этого и подобных комплексов могут быть использованы в биологических приложениях, таких как биовизуализация и фотодинамическая терапия рака.

Линейка комплексов меди(I)  $[Cu(phen-Cl_8)(PPh_3)_2]PF_6$ ,  $[Cu(phen-Cl_8)(DPEPhos)]PF_6 \cdot 0.5CH_2Cl_2 \cdot 0.5Et_2O$ ,  $[Cu(phen-Cl_8)(xantphos)]PF_6 \cdot 2CH_2Cl_2$  обладает рентгенолюминесценцией – в целом малоисследованным свойством, что допускает возможность использования их в качестве автономных источников света, берущих энергию для возбуждения от радионуклидов. Люминесценция комплексов при комнатной температуре имеет природу ТАЗФ. Соответственно, в совокупности с высокими квантовыми выходами, данные соединения интересны с точки зрения возможности их применения в качестве светоизлучающего слоя в OLED-устройствах III поколения.

Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Данная работа является исследованием в области координационной химии и фотофизики. Экспериментальная часть включает в себя подбор и оптимизацию методик синтеза, выделения и очистки комплексов, а также подбор условий по выращиванию монокристаллов для РСА. Фазовая чистота продуктов подтверждалась методами РФА и СНН. Подтверждение строения осуществлялось методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Наличие сольватных и координированных молекул растворителей, а также термическая устойчивость соединений изучались с помощью ТГА/ДТГА. Для некоторых комплексов рения(I) дополнительно проводилась масс-спектрометрия и изучение электрохимических характеристик методом ЦВА. Фотофизические исследования включали в себя ЭСП, регистрацию квантовых выходов и времен жизни излучения, а также возбуждение и эмиссия 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.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Методы получения новых координационных соединений рения(I) и меди(I);
- 2) Данные о строении полученных комплексов;
- 3) Физико-химические характеристики синтезированных комплексов;
- 4) Результаты детального исследования фотофизическими свойств полученных соединений.

**Степень достоверности результатов исследований.** Все результаты работы достоверны и воспроизводимы, не имеют противоречий внутри себя и с литературными данными, и подтверждены с помощью современных физико-химических и квантово-химических методов исследования. Большая часть результатов работы опубликована в рецензируемых международных высокорейтинговых журналах и доложена на конференциях с международным участием, что указывает на признание достоверности результатов исследований в научном сообществе.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

#### **Полнота опубликования результатов**

По теме диссертации было опубликовано 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.

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

- 1) Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev, A. V. A dinuclear Re(I) tricarbonyl complex showing thermochromic luminescence // Inorg. Chem. Commun. – 2020. – V. 119. – 108058.
- 2) Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Bagryanskaya, I. Y., Baranov, A. Y., Artem'ev, A. V. Luminescent Re(I) scorpionates supported by tris(2-pyridyl)phosphine and its derivatives // Inorganica Chim. Acta. – 2021. – V. 516. – 120136.
- 3) Artem'ev, A. V., Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Sokolov, M. N., Bagryanskaya, I. Y. Synthesis and study of Re(I) tricarbonyl complexes based on octachloro-1,10-phenanthroline: towards deep red-to-NIR emitters // Polyhedron. – 2021. – V. 209. – 115484.
- 4) Petyuk, M. Y., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev, A. V. Dinuclear Re(I) complex based on 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphino)- pyridine: synthesis and luminescence properties // Mendeleev Commun. – 2021. – V. 31. – N. 6. – P. 810–812.
- 5) Петюк, М. Ю., Рахманова, М. И., Садыков, Е. Х., Багрянская, И. Ю., Соколов, М. Н., Брылев, К. А., Стась, Д. В., Артемьев, А. В. Высокоэффективная термически-активированная замедленная флуоресценция комплекса меди(I) на основе октахлор-1,10-фенантролина // Журнал структурной химии. – 2023. – Т. 64. – №. 12. – 121372.

#### **Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

- 1) XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Химия», 10–27 ноября 2020 г., Москва, Россия.
- 2) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12–23 апреля 2021 г., Москва, Россия.

- 3) Международная научно-практическая конференция на тему: «Современные проблемы химии координационных соединений», 23–24 декабря 2022 г., Бухара, Республика Узбекистан.

**Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Петюк М.Ю. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Петюк М.Ю. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеризацией координационных соединений. Максим Юрьевич обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Петюком М.Ю., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

**В обсуждении работы выступили:** В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Артемьев А.В., рецензент к.х.н. Усольцев А.Н., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Конченко С.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича является важным полноценным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Диссертация содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу новых эффективных люминесцентных комплексов рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами, а также изучению их структурных и спектральных характеристик.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами» ПЕТЮКА МАКСИМА ЮРЬЕВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 45 человек. Результаты голосования «за» – 43 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – 2, протокол № 281 от 21 апреля 2023 г.

Председатель семинара

г.н.с. лаборатории химии полиядерных металлоорганических соединений

д.х.н.

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории химии комплексных соединений

к.х.н.

Сергей Николаевич Конченко

Евгения Васильевна Макотченко