

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ПЕТЮКА МАКСИМА ЮРЬЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 марта 2024 года № 3

О присуждении Петюку Максиму Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные комплексы рения(III) и меди(II) с N- и P-донорными лигандами» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 13.12.2023 г. (протокол заседания № 29) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Петюк Максим Юрьевич, 7 апреля 1994 года рождения, в 2018 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по настоящее время Петюк Максим Юрьевич обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с мая 2020 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Артемьев Александр Викторович, главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва;

Казанцев Максим Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией органической электроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором – доктором химических наук, чл.-к. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, подготовленным кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Николаевским Станиславом Александровичем, указала, что диссертационная работа М.Ю. Петюка на тему «Люминесцентные комплексы рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Петюк Максим Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 1 от 14 февраля 2024 г.).

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе 8 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных *Web of Science* и *Scopus*. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 32 стр. (4 печ. л.), личный вклад автора – 3 печ. л. Недостоверные сведения в работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Работы по теме диссертации:

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. – Vol. 119. – 108058 (4 стр.).
2. 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. – Vol. 31. – N. 6. – P. 810–812 (3 стр.).
3. 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. – Vol. 516. – 120136 (7 стр.).
4. 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. – Vol. 209. – 115484 (7 стр.).

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 // Журн. структ. химии. – 2023. – Т. 64. – №. 12. – 121372 (11 стр.).

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные, **четыре** из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Мусиной Эльвиры Ильгизовны**, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) Дискуссионным кажется вопрос определения полученных *трис*-N,N,N-хелатных комплексов как скорпионатных, поскольку суффикс -ат несет функцию заряженного лиганда, как это реализуется в триспиразоллибборате и других родственных лигандах; 2) В качестве небольших замечаний хочется отметить отсутствие сведений о стабильности комплексов в растворах».

2. **Верещагиной Яны Александровны**, доктора химических наук, профессора, профессора Кафедры физической химии Химического института имени Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». Отзыв содержит замечание: «В автореферате отсутствуют схемы синтеза полученных соединений».

3. **Суслова Дмитрия Сергеевича**, доктора химических наук, доцента, профессора Кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет». Отзыв содержит вопросы: «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?».

4. **Файзуллина Булата Айваровича**, кандидата химических наук, младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв содержит вопросы: «1) В тексте автореферата указано, что «независимо от соотношения реагентов, реакция $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ с тетрафосфиновыми лигандами *trbz* и *trpu* идет по пути образования диядерных комплексов» Были ли попытки получить ожидаемые моноаддукты $[\text{Re}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, используя, например, в качестве лигандов бифосфиновые аналоги *trbz* и *trpu*? 2) Аналогичные как по структуре, так и по природе ФЛ комплексы 5 и 6 демонстрируют разную устойчивость к УФ-излучению и температурную зависимость эмиссии. Вносят ли вклад в наблюдаемое противоионы катионных скорпионатных комплексов или же есть иные объяснения?».

5. **Загидуллина Алмаза Анваровича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Технологической лаборатории Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Петюка Максима Юрьевича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области изучения координационных соединений. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Третьякова Евгения Викторовича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования координационных соединений. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н., Казанцева Максима Сергеевича* обусловлен его высокой квалификацией в области фотофизики.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

синтезированы оригинальные N,N'-хелатные комплексы рения(I) и меди(I) на основе перхлор-1,10-фенантролина;

показано, что взаимодействие 1,2,4,5-тетраakis(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфино)пиридина с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ приводит к образованию двухъядерных бис-P,P'-хелатных комплексов $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{tpbz})]$ и $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{tppy})]$, проявляющих желто-зеленую флуоресценцию;

обнаружено, что при взаимодействии трис(2-пиридил)фосфина (Py_3P) с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ образуется хелатный комплекс $[\text{Re}(\text{N},\text{N}'\text{-Py}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, тогда как трис(2-пиридил)фосфинхалькогениды (Py_3PO и Py_3PS) в аналогичных условиях дают катионные комплексы $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Py}_3\text{PO})(\text{CO})_3]\text{Br}$ и $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Py}_3\text{PS})(\text{CO})_3]\text{Br}$ – первые представители люминесцентных скорпионатов Re(I);

продемонстрирована перспективность перхлорирования дииминового лиганда как стратегии, обеспечивающей существенный сдвиг полос поглощения, возбуждения и излучения люминесценции классических дииминовых комплексов рения(I) и меди(I) в красную и ближнюю ИК области;

установлено, что комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$ (P^\wedgeP – 2PPh_3 , DPEphos, Xantphos) в поликристаллическом виде при комнатной температуре проявляют термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЭФ) с квантовой эффективностью вплоть до 67 %, а также рентгенолюминесценцию.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

исследование термохромизма фотолюминесценции соединений $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ и $[\text{Re}_2(\text{trpy})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ **вносит вклад** в малоизученную фотофизику дифосфиновых комплексов рения(I);

катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Py}_3\text{PX})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ($\text{X} = \text{O}$ или S) **являются первыми примерами** скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию;

комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^\wedge\text{P} - 2\text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) характеризуются наличием рентгенолюминесценции – в целом **малоисследованным свойством**;

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

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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, что позволяет использовать их в **люминесцентной термометрии**;

предложенный подход к существенному батохромному смещению максимумов эмиссии соединений типа $[\text{Re}(\text{N}^\wedge\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, основанный на стратегии перхлорирования дииминового лиганда, может быть использован для создания новых **биомедицинских фосфоресцентных материалов**, полосы возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей;

комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^\wedge\text{P} - 2\text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) обладают ТАЗФ при комнатной температуре, что, в совокупности с высокой квантовой эффективностью, открывает возможность их применения в качестве эмиттеров для **OLED устройств третьего поколения**.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, что подтверждено воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью данных различных физико-химических методов исследования. Публикации в рецензируемых журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в подборе условий синтеза, выращивания монокристаллов, пробоподготовке образцов для физико-химических методов анализа. Автор самостоятельно интерпретировал данные физико-химических и спектральных методов анализа. В ходе работы диссертантом был проанализирован большой массив литературных данных по теме исследования. Совместно с научным руководителем проводились планирование хода работы и подготовка материалов к публикации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: не представлено обоснования выбора именно меди(I) и рения(I) в качестве

комплексообразователей; не все расчетные положения максимумов поглощения комплексов согласуются с экспериментальными.

Соискатель Петюк М.Ю. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что выбор меди(I) и рения(I) связан со значительным структурным разнообразием координационных соединений этих металлов, а также широким диапазоном максимумов эмиссии; по вопросу о согласовании расчетных и экспериментальных спектров поглощения пояснил, что в основном между ними имеется удовлетворительная согласованность, кроме области 250-300 нм для катиона $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{CO})(\text{CO})_3]^+$.

На заседании 13 марта 2024 г., протокол № 3, диссертационный совет оценил исследование, посвященное синтезу и изучению люминесцентных свойств комплексов рения(I) и меди(I) с N- и P-донорными лигандами, как вносящее существенный вклад в развитие координационной химии и фотофизики переходных металлов, результаты которого могут быть использованы для направленного получения соединений, перспективных в качестве агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, люминесцентной термометрии или OLED устройств, и принял решение присудить Петюку Максиму Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 (двадцати одного) человека, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 21 (двадцать один), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

13 марта 2024 г.

