

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу КАШНИКА Ильи Владимировича

«Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров»,

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

Разработка новых высокоэффективных материалов для создания передовых оптоэлектронных устройств передачи данных, создания изображений, освещения, медицинской диагностики и терапии и других применений является одной из актуальных задач современной химии. Поэтому люминесцентные материалы, как органические, так и неорганические и даже гибридные, являются предметом активного изучения во всем мире. Диссертационная работа И.В. Кашника, посвященная получению и исследованию свойств новых люминесцентных соединений и материалов с использованием октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров, безусловно, является **актуальной и практически значимой**. Используемые в данном исследовании кластерные ядра $[Mo_6X_8]^{4+}$ (X = галоген) и $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = халькоген) хорошо известны как красные люминофоры с достаточно высокими временами жизни, однако примеры получения их гибридов с другими люминофорами достаточно лимитированы. В связи с этим поставленная и успешно решенная в работе задача объединения октаэдрических кластерных комплексов с синими органическими люминофорами отличается не только сложностью, но и **научной новизной**.

Диссертационная работа И.В. Кашника построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 130 страницах, библиография насчитывает 173 источника.

В литературном обзоре (глава 1) автор рассматривает особенности октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и наиболее распространенные способы получения, а также обсуждает их фотофизические свойства и известные на сегодняшний день примеры объединения кластерных комплексов с другими люминофорами. Экспериментальная часть (глава 2) включает перечень использованного оборудования для физико-химических исследований, формулы для расчета некоторых параметров, содержит описание методик синтезов органических и кластерных соединений, а также получения ПММА пленок, допированных этими соединениями. Для полученных веществ приведены данные ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Структура четырех новых соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Все экспериментальные исследования синтезированных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, не вызывают сомнений.

В обсуждении результатов после краткого описания подходов, использованных для объединения кластерных комплексов с органическими люминофорами – ионного и супрамолекулярного, приведены основные результаты, полученные в рамках диссертационного исследования. В рамках ионного подхода обычные цезиевые противоионы кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ были заменены катионным

производными тетрафенилэтилена (ТФЭ), что позволило обеспечить эффективный энергетический перенос с органического на неорганический фрагмент. Для создания супрамолекулярных гибридов автор использовал кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ с органическим катионом, способным к образованию нескольких водородных связей за счет присутствия 2,6-бис(амидо)пиридина, а в качестве синих органических люминофоров - производные антрацена, функционализированные путем присоединения одного или двух фрагментов тимина. Такой люминофор, содержащий комплементарные бис(амидо)пиридины центры образования водородной связи, позволил показать возможность создания гибридного люминесцентного материала за счет нековалентных взаимодействий.

Также безусловным фундаментально важным и перспективным с точки зрения практического применения результатом является показанная соискателем эмиссия гибридных соединений при двухфотонном поглощении. Профили эмиссии при облучении с $\lambda_{\text{возб}} = 820$ нм оказались схожи с наблюдаемыми при однофотонном поглощении ($\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм), что интересно с точки зрения биомедицинского применения. Отметим также результаты исследования возможности внедрения гибридных соединений в матрицу полиметилметакрилата (ПММА) и люминесценции допированных пленок. И хотя внедрение ассоциата **Th-An-Th:DAP2-Mo** в матрицу ПММА приводит к снижению эффективности энергетического переноса между люминофорами, цвет эмиссии полученного материала зависит от длительности и интенсивности облучения, меняясь с синего на красный. Обнаруженная особенность, также как и для плёнок, допированных **TPE-Mo2**, позволила соискателю предположить и экспериментально подтвердить возможность использования этих материалов для оптического нанесения

информации. Полученные И.В. Кашником результаты демонстрируют высокий потенциал предложенных ионного и супрамолекулярного подходов для решения задачи объединения органических и металлокластерных люминофоров с целью создания новых люминесцентных материалов.

Сделанные соискателем выводы обоснованы, значимы и достоверны. Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, а также 4 тезиса докладов на российских и французских конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

- В разделе 1.2.4 литературного обзора обсуждается замена противоиона, компенсирующего заряд металлокластера, которая является, по сути, реакцией ионного обмена и осуществляется за счет различной растворимости получаемых солей-продуктов. Однако складывается впечатление, что автор обсуждает результаты смешения растворов кластерных комплексов с растворами катионов.
- В разделе 1.3.1 анализируются люминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена и в таблицах 1 и 2 приводятся данные для галогенидных комплексов молибдена $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$ (X = Cl, Br или I) в растворах и твердом теле, соответственно. Однако, остается совершенно непонятно, чем вызваны различия в приведенных значениях $\lambda_{эм}$ и других характеристик для одного и

того же аниона в одном и том же растворителе или чем вызваны различия в приведенных характеристиках в табл. 2.

- Для комплексов $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{N}_3)_6]^{2-}$ и $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NCS})_6]^{2-}$ в литературе описан существенный рост времени жизни при переходе из водного раствора в раствор D_2O , что соискатель вслед за авторами статьи объясняет отсутствием водородных связей в дейтерированном растворителе (стр. 29 диссертации). Такое утверждение некорректно, в данном случае речь должна идти об ослаблении водородных связей при переходе из H_2O в D_2O . Также хочется обратить внимание на используемую в обсуждении результатов терминологию – "водородное связывание" является калькой с английского hydrogen bonding, также как и "образование водородных взаимодействий" (стр. 96). В русскоязычной литературе принято использовать термины "водородная связь", "образование водородной связи".
- В экспериментальной части (стр. 55) указывается, что "остальные реактивы и растворители использовались в коммерчески доступной форме, без дополнительной очистки". Автору следовало указать хотя бы степень чистоты использованных реагентов.
- При обсуждении разрушения канальной структуры **TPE-Re** после удаления молекул растворителя соискатель приводит данные адсорбционных измерений (изотерма адсорбции N_2 II типа, с рассчитанной пористостью $11,5 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако без сравнения с данными для структурированного образца остается непонятным, почему эта цифра свидетельствует о разрушении каналов.
- Приведенные на рисунках 44 и 49 спектры ЯМР показывают положение сигналов имидазольных и амидных протонов, не совсем согласующееся с данными, приведенными для соответствующих соединений в экспериментальной части.

- Константы связывания для систем $[\text{An-Th}]/[\text{DAP-Im}^+]$ и $\text{An-Th}/\text{DAP}_2\text{Mo}$ были рассчитаны исходя из положения сигналов протонов амидных групп катиона при изменении соотношения концентраций (стр. 96-97, рис. 50 и табл. П2-П3). При этом подробности расчета нигде не приводятся, поэтому остается неясным, каким образом учитывалась возможность образования водородно-связанного комплекса 2:1 ($\{\text{An-Th}\dots\text{DAP}\}_2\text{Mo}$), в котором две молекулы **An-Th** взаимодействуют с двумя амидопиридильными фрагментами двух катионов комплекса **DAP₂Mo**?
- В диссертации слишком кратко описаны детали титрования **DAP₂Mo** дитопным производным антрацена **Th-An-Th** и в целом получение данного гибрида. Согласно подписи к рис. 44, спектры ЯМР ¹H металлокластера **DAP₂Mo** можно измерять даже при концентрациях порядка $5 \cdot 10^{-6}$ М, и в таком случае низкая (до 10^{-4} М) растворимость **Th-An-Th** не должна являться препятствием, как указано на стр. 101. В любом случае на рис. 55 следовало указать использованные концентрации реагентов.

Сделанные замечания, однако, не снижают общей высокой оценки диссертационной работы И.В. Кашника. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа И.В. Кашника на тему «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров» в полной мере соответствует требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в действующей

редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Кашник Илья Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

д.х.н., профессор РАН,
главный научный сотрудник
Лаборатории гидридов металлов
ФГБУН Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Н.В. Белкова
07 октября 2024 г.

Москва, ул. Вавилова 28,
тел: +7-499-1350061
e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Доктор химических наук, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Подпись Н.В. Белковой заверяю:

Ученый секретарь Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова