

УТВЕРЖДАЮ

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

Д.х.н., профессор РАН  Д.Н. Дыбцев

«05» августа 2024 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 Кашника Ильи Владимировича на тему «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов 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 2020 г. по август 2024 г. Кашник Илья Владимирович обучался в очной аспирантуре ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» 07 марта 2024 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН, директор ИНХ СО РАН Брылев Константин Александрович.

На семинаре отдела присутствовали: 48 сотрудников отдела, в том числе 8 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Шубин Ю.В.), 3 доктора наук (д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 26 кандидатов наук (к.х.н. Артемкина С.А., к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Евтушок Д.А., к.х.н. Задесенец А.В., к.х.н. Коновалов Д.И., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Лаппи Т.И., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Улантиков А.А., к.х.н. Яровой С.С.).

Слушали: доклад соискателя Кашника Ильи Владимировича по диссертационной работе «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров».

Рецензент – доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией химии комплексных соединений ИНХ СО РАН Гущин Артем Леонидович.

Вопросы задавали: **к.х.н. Иванов А.А.** (Какая была длина волны возбуждения при изучении люминесценции? Какие спектры поглощения у органических люминофоров? Можно ли развивать представленные подходы дальше? Достигли ли своих целей? Почему в экспериментах по ЯМР титрованию не использовали полярные растворители, например, ДМСО? Какой цвет эмиссии образцов в вакууме?); **д.х.н., проф. Лавренова Л.Г.** (Для всех ли соединений сделан элементный анализ? Как соотносятся между собой данные элементного анализа? Как можно использовать полученные пленки для хранения информации?); **к.х.н. Евтушок Д.В.** (Есть ли кислород внутри получаемых пленок? Как получали пленки? Можно ли получать их в инертной атмосфере? Насколько «хватает» образца, с учетом генерации активных форм кислорода?); **д.х.н., доцент Потапов А.С.** (Что было основной целью работы? Что оправдывает использование таких сложных систем? Какая связь между более ярким свечением и активными формами кислорода? Проводились ли дополнительные эксперименты для подтверждения предложенного механизма?); **д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.** (Какой механизм проявления надписей? Почему они сохраняются в течение нескольких дней? Видны ли надписи только под УФ светом? Какое время необходимо, чтобы «выжечь» весь кислород из матрицы?); **д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н.** (Какова роль синего люминофора в получаемых материалах? Насколько контрастными получаются изображения без синего люминофора?); **д.х.н. Шестопалов М.А.** (Каково время жизни возбужденных форм кислорода? Пытались ли снять спектр эмиссии синглетного кислорода? Не могут ли активные формы кислорода взаимодействовать с органическими фрагментами? Что подразумеваете под «гибридными» соединениями в работе? Что в названии работы понимается под «модификацией» фотолюминесценции кластерных комплексов?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Кашника Ильи Владимировича 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 2020 по 2024 гг. 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». Кроме того, работа была поддержана грантами РФФИ 19-73-20196 и 19-73-20196-П и стипендией французского правительства (стипендия Вернадского).

Личный вклад автора. Диссертант принимал непосредственное участие в постановке цели и задач настоящего исследования, а также в определении путей их решения. Диссертант лично осуществлял все синтезы, описанные в экспериментальной части. Подготовка образцов и непосредственное проведение различных физико-химических исследований, а также обработка значимого объема полученных экспериментальных данных проводились лично автором данной работы. Запись и анализ спектров ЯМР проводился автором лично или совместно с профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция). Рентгеноструктурный анализ и депонирование структурных данных проводились к.х.н. Т.С. Сухих (ИНХ СО РАН) или Мари Кордые (Университет Ренн, Франция) при участии диссертанта. Сорбционные измерения и интерпретация изотерм адсорбции проводились совместно с доктором Франком Тессье (Университет Ренн, Франция). Определение люминесцентных свойств полученных соединений

(запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) проводилось совместно с профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция) или Грегори Топье (Университет Ренн, Франция). Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем д.х.н., профессором РАН К.А. Брылевым, профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция) и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. Люминесцентные органические, неорганические и гибридные материалы являются предметом активного изучения для большого числа научных групп в различных странах мира. Это направление исследований одинаково стремительно движется как в сторону расширения фундаментальной базы, содержащей информацию о строении и свойствах веществ, представляющих основу таких материалов, так и в направлении их практического применения.

Одним из перспективных классов соединений для создания люминесцентных материалов являются октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения, общая формула которых может быть представлена как $[M_6(\mu_3-Q)_8L_6]^m$, где M – металл (Mo, W или Re), Q – внутренние лиганды (Q = Cl, Br или I для Mo или W; Q = S или Se для Re), L – лиганды внешней сферы комплекса. В зависимости от своего состава эти комплексы под действием таких внешних возбудителей, как свет, рентгеновские лучи или электрический ток могут проявлять яркую эмиссию в красной и ближней инфракрасной областях спектра, сопровождаемую микросекундными временами жизни. Наличие этого свойства позволило выдвинуть и экспериментально подтвердить предположения о возможности их использования в качестве компонентов оптических устройств, сенсоров, фотокатализаторов, преобразователей энергии, препаратов для диагностики и борьбы с некоторыми патологиями.

Такие кластерные комплексы обладают интенсивным поглощением в ультрафиолетовом и видимом спектральном диапазонах, вплоть до 550 нм. Их объединение с люминесцирующими в этом диапазоне веществами может приводить к существенной модификации характеристик эмиссии результирующего материала, не только вследствие комбинации спектров эмиссии, но и в результате явлений энергетического переноса между двумя эмиссионными центрами. Одними из подходящих для объединения кандидатов могут выступать синие органические люминофоры, примеров которых насчитывается огромное количество. Детальное изучение свойств подобных гибридов может привести к расширению существующих границ применимости октаэдрических кластерных комплексов и открыть новые возможности их внедрения в различные области жизни.

Научная новизна. Впервые были получены и структурно охарактеризованы соединения, содержащие в своем составе анионные октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения и высокозарядные катионные производные тетрафенилэтилена, изучены люминесцентные свойства таких гибридов. В частности, показана возможность их люминесценции при двухфотонном поглощении.

Впервые была продемонстрирована возможность использования супрамолекулярного подхода, основанного на образовании водородных связей между фрагментами, для объединения октаэдрических кластерных комплексов и производных антрацена. Для полученных таким образом гибридов изучены особенности строения и люминесцентные свойства.

Продемонстрирован потенциал применения полученных гибридов в качестве компонентов материалов, пригодных для оптического нанесения и хранения информации.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные знания о способах синтеза, особенностях строения и некоторых свойствах новых производных антрацена и тетрафенилэтилена. Кроме того, получены фундаментальные знания о способах объединения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с этими производными. Получены данные о строении и физико-химических свойствах полученных гибридов, детально изучены их люминесцентные свойства. Используемые подходы могут быть успешно распространены для объединения кластерных комплексов с другими люминофорами.

При изучении люминесцентных свойств полученных гибридов продемонстрированы явления эффективного энергетического переноса между люминофорами, оказывающие существенное влияние на их фотофизические характеристики и цвет эмиссии.

Продемонстрировано, что внедрение полученных гибридов в матрицу полиметилметакрилата позволяет получать материалы, обладающие динамическими люминесцентными свойствами и пригодные для оптического нанесения и хранения информации. Данное наблюдение позволяет предположить возможность использования таких материалов в технологиях шифрования и защиты от подделок.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Structural Database) и доступны для научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работы выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию методик синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, а также изучение их физико-химических и люминесцентных свойств. Кроме того, экспериментальная часть работы включает в себя обширный органический синтез производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, с полной характеристикой конечных и промежуточных продуктов. Для достоверной характеристики полученных соединений и материалов в работе использовались следующие методы: рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , определение удельной поверхности и пористости, люминесцентная спектроскопия. Значительная часть исследований была проведена диссертантом в химическом институте Ренна (Франция).

Положения, выносимые на защиту:

- демонстрация эффективности использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения кластерных комплексов с синими органическими люминофорами;
- методики синтеза новых производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, данные по их строению и физико-химическим свойствам;
- методики синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, данные по их строению и физико-химическим свойствам;
- данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам полученных соединений и гибридов;
- методики получения, свойства и демонстрация прикладного потенциала полимерных люминесцентных материалов, допированных полученными гибридами.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности и воспроизводимости экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами. Основные результаты опубликованы в рецензируемых профильных международных журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; 7 – «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано четыре статьи в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы четырех докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. I. V. Kashnik, B. Yang, S. S. Yarovoi, T. S. Sukhikh, M. Cordier, G. Taupier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Luminescent Supramolecular Ionic Frameworks based on Organic Fluorescent Polycations and Polyanionic Phosphorescent Metal Clusters // *Chem. Eur. J.* – 2024. – V. 30, No. 21. – P. e202400079.

2. I. V. Kashnik, J. Rebours, N. Dumait, K. A. Brylev, Y. Molard, Smart emissive hybrid dynamer and nanocomposite made of complementary organic and inorganic emitters combined via a supramolecular Janus synthon // *J. Mater. Chem. C.* – 2024. – V. 12, No. 23. – P. 8398-8407.

3. I. V. Kashnik, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, S. Cordier, Y. Molard, Emissive supramolecular ionic crystals combining a red-NIR phosphorescent $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{CN}_6]^{4-}$ cluster anion and a blue fluorescent tetraphenylethene counter-cation // *Dalton Trans.* – 2024. – V. 53, No. 29. – P. 12047-12051.

4. I. V. Kashnik, B. Yang, N. Dumait, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Light Emissive Nanocomposites Containing a Blue Fluorescent Dicationic Tetraphenylethene and a Red Phosphorescent $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ Octahedral Cluster for Optical Writing // *Adv. Opt. Mater.* – 2024. – P. 2400781.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Kashnik I., Molard Y., Brylev K. Emissive hybrid dynamers: Complementaries between cluster and supramolecular chemistries in the design of multifunctional materials // The S3M Doctoral School Day "Assembly, Structure, and Organization: towards molecular and materials science." 25 мая 2023 г. – г. Ренн, Франция, 2023. с. 36

2. Kashnik I., Molard Y., Brylev K. Emissive hybrid dynamers: Complementaries between cluster and supramolecular chemistries in the design of multifunctional materials // Journ e Scientifique SFP-SCF Bretagne & Pays de Loire 2023. 24 мая 2023 г. – г. Ренн, Франция, 2023

3. И.В. Кашник Модификация фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов путем их объединения с комплиментарными органическими эмиттерами // Конкурс научных работ молодых ученых, посвященный памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова. 25-26 декабря 2023 г. – г. Новосибирск, Россия, 2023, с. 17

4. Кашник И.В., Molard Y., Брылев К.А. Модификация фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов путем их объединения с комплиментарными органическими эмиттерами // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля 2024 г. – г. Москва, Россия, 2024, с. 178

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого получению и изучению физико-химических свойств новых люминесцентных материалов на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Кашника Ильи Владимировича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Кашник Илья Владимирович является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы и владеет навыками экспериментальной работы. Кашник Илья Владимирович

способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Кашником Ильей Владимировичем, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., рецензент д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н. Потапов А.С.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Кашника Ильи Владимировича является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит большой объем материала, посвященный получению и свойствам новых люминесцентных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров.

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

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров**» КАШНИКА ИЛЬИ ВЛАДИМИРОВИЧА 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 48 человек. Результаты голосования «за» – 48 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 308 от 31 мая 2024 г.

Председатель семинара
в.н.с. лаборатории металл-органических
координационных полимеров
д.х.н., доцент



Андрей Сергеевич Потапов

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко