

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН «Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН»
чл.-корр. РАН



В.К. Иванов

«01» октября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия

Диссертационная работа **Кашника Ильи Владимировича** посвящена синтезу новых люминесцирующих октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также получению функциональных материалов на основе этих кластерных комплексов и синих органических люминофоров. Такие гибридные материалы обладают рядом преимуществ, обуславливающих перспективность их практического использования, при этом, до начала работ диссертанта в этом направлении не существовало методологически выверенных подходов к их воспроизводимому получению.

Химическая модификация кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения является популярной областью исследований. Эти соединения представляют собой перспективные компоненты люминесцентных материалов благодаря своей яркой красной люминесценции, высокой устойчивости и ряду других факторов. Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа находится в поле важных фундаментальных и прикладных исследований современной неорганической и координационной химии. В связи с изложенным,

актуальность диссертационной работы И.В. Кашника хорошо обоснована и не вызывает сомнений.

В результате проведения И.В. Кашником систематического экспериментального исследования впервые синтезирована и надёжно охарактеризована систематическая серия гибридных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с катионными производными тетрафенилэтилена, изучены люминесцентные свойства таких гибридов. Была продемонстрирована возможность использования супрамолекулярного подхода, основанного на образовании водородных связей между комплементарными фрагментами, для объединения октаэдрических кластерных комплексов и производных антрацена. Убедительно продемонстрирован потенциал применения полученных гибридных соединений в качестве компонентов материалов, пригодных для оптической записи и хранения информации. Всё это составляет **научную новизну** диссертационной работы И.В. Кашника.

Теоретическая и практическая значимость.

Диссертационная работа И.В. Кашника представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, позволяющих существенно расширить возможности синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с производными антрацена и тетрафенилэтилена, так и с точки зрения практического применения таких гибридных соединений в качестве люминесцентных материалов. Внедрение полученных гибридов в матрицу полиметилметакрилата позволяет получать материалы, обладающие динамическими люминесцентными свойствами, пригодные для оптической записи и хранения информации.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 64 рисунка, список литературы включает 173 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цель и задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, разъясняет методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения, сообщает о своём личном вкладе, апробации работы и публикациях.

Автор основательно подошёл к анализу литературных данных по методам получения кластерных комплексов молибдена и рения. В **литературном обзоре**

затронуты вопросы пространственного и электронного строения октаэдрических кластеров, а также возможный состав внутренней и внешней лигандных оболочек. Рассмотрены существующие синтетические подходы к получению октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также их люминесцентные свойства. По результатам обзора литературы сделан вывод о недостаточной степени изученности гибридных соединений, объединяющих октаэдрические кластерные комплексы с органическими люминофорами.

В экспериментальной части диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы. Методики проведения всех экспериментов по синтезу органических соединений и кластерных комплексов описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H (в некоторых случаях и на ядрах ^{13}C , ^{19}F), а также рентгенофазового анализа.

В главе «**Результаты и обсуждение**» проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов. Первый раздел написан лаконично, тогда как второй и третий разделы делятся на несколько подразделов. Итак, первый раздел посвящён схематичному разбору двух подходов к получению гибридных структур, включающих октаэдрические кластерные соединения и органические люминофоры. Во втором разделе обсуждаются результаты применения ионного подхода к синтезу таких гибридных структур. В рамках реализации этого подхода был осуществлён синтез серии ионных соединений, анионами в которых выступают октаэдрические кластеры $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$, а катионами – производные тетрафенилэтилена. В третьем разделе обобщены и систематизированы результаты применения супрамолекулярного подхода. Получена серия гибридных соединений, в которых объединение октаэдрических кластерных комплексов с синими органическими люминофорами осуществлено за счёт образования между ними разветвленной цепи водородных связей. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследований.

В разделе «**Заключение**» подведены основные итоги диссертационного исследования.

В разделе «**Основные результаты и выводы**» представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы И.В. Кашника не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза кластерных комплексов, органических люминофоров и их гибридов, изучению физических свойств полученных соединений и материалов с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии**:

1. В названиях солей имидазолия автор систематически использует кальку с английского «имидазолиум». Например, вместо *im* – метилимидазолиум (с. 4), 1-метил-3-[4-(пирен-1-ил)бутил]-1H-имидазол-3-иум (с. 5) должно быть «метилимидазолий» и «1-метил-3-[4-(пирен-1-ил)бутил]-1H-имидазолий-3». Эта незначительная ошибка, тем не менее, носит системный характер и встречается по всему тексту диссертации и автореферата.
2. В литературном обзоре на с. 28 диссертации автор пишет: «Изучение люминесцентных свойств октаэдрических кластеров молибдена неразрывно связано с процессами тушения возбужденного электронного состояния комплексов молекулярным кислородом, в результате которых образуются высокореакционные кислородные производные (синглетный кислород, супероксид-анион) [101]». С учётом того, что в этой главе автор достаточно детально разбирает химию кластеров, начиная практически с самых её аздов, было бы логичным привести механизм генерации синглетного кислорода и супероксид-аниона, реализующийся при взаимодействии молекулярного кислорода с кластерами, находящимися в фотовозбуждённом состоянии.
3. В экспериментальной части на с. 65 диссертационной работы при описании методик синтеза соединений *TPE-Mo* и *DAP₂-Mo* автор указывает на наличие примесей, нерастворимых в хлористом метиле. Исходя из логики синтеза, можно предположить, что это не примеси, а CsI

и CsBr, являющиеся продуктами проводимых реакций обмена, наравне с целевыми кластерными комплексами.

4. Методики получения твёрдых смесей комплементарных соединений, приведённые на с. 67 диссертационной работы, кажутся слишком лаконичными. По сути, они сводятся к упариванию раствора исходных компонентов в хлороформе. Следовало хотя бы указать проводился ли процесс при комнатной температуре или же использовался нагрев.

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация И.В. Кашника является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Южном федеральном университете.

Соответствие специальности «1.4.1. – Неорганическая химия». Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки): 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.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах «Chemistry - A European Journal», «Journal of Materials Chemistry C», «Dalton Transactions», «Advanced Optical Materials», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

