

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 КАШНИКА ИЛЬИ ВЛАДИМИРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 23 октября 2024 года № 20

О присуждении Кашнику Илье Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 22.08.2024 г. (протокол заседания № 14) 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 Кашник Илья Владимирович, 06 марта 1998 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В 2024 году Кашник Илья Владимирович окончил аспирантуру ИНХ СО РАН по специальности 1.4.1. Неорганическая химия; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

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

Официальные оппоненты:

**Белкова Наталья Викторовна**, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, главный научный сотрудник Лаборатории гидридов металлов;

**Казанцев Максим Сергеевич**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической

химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией органической электроники  
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 института, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, подготовленном кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Nikolaevskim Stanislavom Aleksandrovichem, указала, что диссертация И.В. Кашика является законченным фундаментальным научным трудом, по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Кашник Илья Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертации обсужден и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 7 от 01 октября 2024 г.).

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе 8 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. 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 33 стр. (2.1 печ. л.), личный вклад автора – 1.6 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. I.V. Kashnik, B. Yang, S.S. Yarovo, T.S. Sukhikh, M. Cordier, G. Taupier, K.A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard Luminous Supramolecular Ionic Frameworks based on Organic Fluorescent Polycations and Polyanionic Phosphorescent Metal Clusters // Chem. Eur. J. – 2024. – V. 30, No. 21. – 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  $[Re_6Se_8CN_6]^{4-}$  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  $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$  Octahedral Cluster for Optical Writing // Adv. Opt. Mater. – 2024. – V. 12, No. 25. – 2400781.

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

1. **Файзулина Булата Айваровича**, к.х.н., младшего научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем и **Мустафиной Асии Рафаэлевны**, д.х.н., главного научного сотрудника Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Отзыв содержит замечания: 1) «Чем обусловлен выбор для исследования конкретных гексамолибденовых и гексарениевых кластеров из всего их известного на сегодняшний день многообразия?»; 2) «В автореферате для наглядности и лучшего восприятия описания стоило привести структуры или схематическое изображение гибридов, полученных в рамках «ионного подхода»»; 3) «В тексте автореферата отсутствует информация о продуктах взаимодействия кластеров  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  и  $(Cs/Na)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]$  с люминофорами  $[TPE-Im_4]I_4$  и  $[TPE-Im_2]I_2$ , соответственно. Связано ли это с тем, что реакции не проводились в принципе, или обусловлено невозможностью по какой-либо причине охарактеризовать получаемые продукты?»; 4) «Исходя из текста автореферата, повышение интенсивности эмиссии кластерного комплекса в составе полимерной матрицы объясняется локальным расходованием молекул синглетного кислорода в месте облучения вследствие его реакции с матрицей. В связи с чем возникает вопрос о химической устойчивости полимерного слоя и воспроизводимости результатов при повторных циклах облучения».

2. **Постникова Павла Сергеевича**, д.х.н., профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв содержит замечания: 1) «В схемах получения органических производных антрацена и тетрафенилэтилена стоило бы указать выходы полученных продуктов и полупродуктов, а также более подробно привести условия синтеза»; 2) «Во введении к автореферату автор достаточно много внимания уделяет важности структурных исследований. Однако, рисунки структур полученных комплексов не приведены в тексте автореферата, что вынуждает читателя изыскивать структуры самостоятельно. Определенно, стоило бы привести данные изображения».

3. **Вацадзе Сергея Зубаревича**, д.х.н., профессора, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии, ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. Отзыв содержит комментарий: «В качестве комментария хотел бы отметить, что примененные в работе «ионный» и «супрамолекулярный» подходы при рассмотрении с позиции классической супрамолекулярной химии могут быть объединены под общим названием супрамолекулярный».

4. **Тимошкина Алексея Юрьевича**, к.х.н., доцента, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв без замечаний.

5. **Филиппова Олега Андреевича**, д.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории гидридов металлов, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук, г. Москва. Отзыв без замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Кашника Ильи Владимировича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым 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 теоретических и экспериментальных исследований физико-химических и функциональных свойств координационных соединений и различных материалов. Выбор в качестве официального оппонента д.х.н., профессора РАН Белковой Натальи Викторовны обусловлен ее большим опытом и высокой квалификацией в области спектральных и теоретических исследований нековалентных взаимодействий в комплексных соединениях переходных металлов. Выбор в качестве официального оппонента к.х.н. Казанцева Максима Сергеевича обусловлен его опытом и высокой квалификацией в области изучения люминесцентных соединений и материалов.

**Диссертационный совет отмечает**, что в результате выполненных соискателем исследований:

**продемонстрирована** возможность использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими органическими люминофорами;

**разработаны** методики синтеза двух новых солей катионных производных тетрафенилэтилена  $[TPE-Im_2]I_2$  и  $[TPE-Im_4]I_4$ ; показано, что данные соединения проявляют типичные для своего класса люминесцентные свойства;

**установлено**, что реакции ионного обмена между  $[TPE-Im_2]I_2$ ,  $[TPE-Im_4]I_4$  и цезиевыми (цеций-натриевыми) солями кластерных комплексов  $\{\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}^{4-}$ ,  $\{\{Mo_6I_8\}(CN)_6\}^{2-}$  и  $\{\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6\}^{2-}$  приводят к образованию четырех новых кластерных соединений

$[TPE-Im_2]_2[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$  (TPE<sub>2</sub>-Re),  $[TPE-Im_4][\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$  (TPE-Re),  
 $[TPE-Im_4][\{Mo_6I_8\}(CN)_6]_2$  (TPE-Mo<sub>2</sub>) и  $[TPE-Im_2][\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  (TPE-Mo);

**показано**, что в синтезированных кластерных комплексах с катионами-производными тетрафенилэтилена реализуется эффективный энергетический перенос, оказывающий влияние на люминесцентные свойства гибридов;

для соединений TPE<sub>2</sub>-Re и TPE-Mo<sub>2</sub> **продемонстрирована** возможность управления цветом эмиссии образцов в растворе: в процессе деаэрации происходит цветовой переход из белого в красный;

**разработаны** методики синтеза органических соединений, содержащих по три центра, доступных для формирования водородных связей: соли катионного производного диаминопиридина [DAP-Im]Br и двух производных антрацена An-Th и Th-An-Th, функционализированных тимином;

**установлено**, что реакция [DAP-Im]Br с  $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  приводит к образованию нового кластерного соединения  $[DAP-Im]_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$  (DAP<sub>2</sub>-Mo);

**показано**, что объединение DAP<sub>2</sub>-Mo с An-Th и Th-An-Th приводит к образованию прочных водородных связей между комплементарными фрагментами с реализацией эффективного тривиального энергетического переноса в полученных супрамолекулярных гибридах.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

в работе **получены** фундаментальные знания о способах синтеза, особенностях строения и некоторых свойствах новых производных антрацена и тетрафенилэтилена, а также о способах получения на их основе гибридных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, разработанные подходы могут быть успешно распространены на синтез гибридных кластерных комплексов с другими люминофорами;

**исследованы** явления эффективного энергетического переноса между люминофорами в полученных гибридах, оказывающие существенное влияние на их фотофизические характеристики.

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

**продемонстрировано**, что внедрение полученных гибридов в матрицу полиметилметакрилата позволяет получать материалы, обладающие динамическими люминесцентными свойствами и пригодные для оптического нанесения и хранения информации.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий теоретический и экспериментальный уровень работы. Достоверность представленных результатов основывается на согласованности и воспроизводимости экспериментальных данных,

полученных различными физико-химическими методами. Публикации в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах подтверждают признание результатов работы мировым научным сообществом.

**Личный вклад соискателя заключается** в участии в постановке цели и задач исследования, определении путей их решения, выполнении всех синтетических процедур, осуществлении подготовки образцов и непосредственном проведении различных физико-химических исследований, а также обработки полученных экспериментальных данных.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: для соединения с битопным производным антрацена в работе предполагается лишь полимерное строение, тогда как возможно и образование ассоциатов с меньшим размером молекул; различить их можно было бы, например, из данных динамического ЯМР.

Соискатель Кашник И.В. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что, действительно, возможно образование супрамолекулярных структур различного размера, оценка которого на данном этапе не входила в задачи исследования.

На заседании 23 октября 2024 г., протокол № 20, диссертационный совет принял решение за проведенное исследование, посвященное получению новых люминесцентных соединений и материалов на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров, вносящее существенный вклад в развитие химии кластерных комплексов и расширяющее границы их потенциального практического применения, присудить Кашнику Илье Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, 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 – 23 (двадцать три), 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

23 октября 2024 г.

