**Заключение диссертационного совета МГУ.02.09**

**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «19» марта 2021 г. № 57

О присуждении Кожевниковой Владиславе Юрьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гетерометаллические соединения лантанидов для люминесцентной термометрии» по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «12» февраля 2021 г., протокол № 55.

Соискатель Кожевникова Владислава Юрьевна, 1992 года рождения, в 2016 году окончила магистратуру факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химия». В 2020 году Кожевникова В.Ю. окончила очную аспирантуру факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химические науки». С сентября 2017 года работает на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности инженера.

Диссертация выполнена в лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор химических наук **Уточникова Валентина Владимировна**, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета.

Официальные оппоненты:

**Мустафина Асия Рафаэлевна** – доктор химических наук, доцент, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник, заведующая лабораторией;

# Лазоряк Богдан Иосипович – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», кафедра химической технологии и новых материалов, профессор.

**Ильичёв Василий Александрович** – кандидат химических наук, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, лаборатория химии редкоземельных элементов, научный сотрудник.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 7 статей, в том числе по теме диссертации 6 статей, опубликованных в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», а также один патент на изобретение.

1. **V.Yu. Khudoleeva**, V.V. Utochnikova, A.S. Kalyakina, I.M. Deygen, A.A. Shiryaev, Ł. Marciniak, V.A. Lebedev, I.V. Roslyakov, A.V. Garshev, L.S. Lepnev, U. Schepers, S. Bräse, N.P. Kuzmina, Surface modified EuxLa1-xF3 nanoparticles as luminescent biomarkers: Still plenty of room at the bottom  // Dyes and Pigments. — 2017. — Vol. 143. — P. 348–355. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.04.058. **IF** 4.741
2. **V. Khudoleeva,** L. Tcelykh, A. Kovalenko, A. Kalyakina, A. Goloveshkin, L. Lepnev, V. Utochnikova, Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? //Journal of Luminescence. — 2018.— P. 500–508. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.002. **IF** 3.280
3. **V.Yu. Khudoleeva,** V.V. Utochnikova, A.S. Goloveshkin, Ł.Marciniak, A.V. Knotko, L.S. Lepnev, N.P. Kuzmina,Surface Modified LnxLa1-xF3 (Ln = Dy, Yb) Nanoparticles: Toward Bright NIR Luminescence; Dyes and Pigments. — 2019.— P. 890-897. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.04.046. **IF** 4.741
4. D.S. Koshelev, T.Yu Chikineva, **V.Yu. Kozhevnikova (Khudoleeva),** A.V. Medvedko, A.A. Vashchenko, A.S. Goloveshkin, D.M. Tsymbarenko, A.A. Averin, A. Meschkov, U. Schepers, S.Z. Vatsadze, V.V. Utochnikova, On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application // Dyes and Pigments. . — Vol. 170 — 2019 — P. 107604, DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107604. **IF** 4.741
5. A.V. Orlova, **V.Yu. Kozhevnikova,** L.S. Lepnev, A.S. Goloveshkin, I.M. Le-Deigen, V.V. Utochnikova, NIR emitting terephthalates (SmxDyyGd1-x-y)2(tph)3(H2O)4 for luminescence thermometry in the physiological range // Journal of Rare Earths. — Vol. 38, Issue 5 — 2020 — P. 492-497, DOI: 10.1016/j.jre.2020.01.010. **IF** 3.104
6. L. Tcelykh, **V. Kozhevnikova (Khudoleeva)**, A. Goloveshkin, L. Lepnev, Th. Popelensky, V. Utochnikova, Sensing of H2O in D2O: is there an easy way? // The Analyst. — 2020 — Vol. 145 — P. 759-763; DOI: 10.1039/C9AN02023C. **IF** 3.978
7. Уточникова В., Калякина А., Худолеева В., Stefan B., Кузьмина Н. Фторзамещенные бензоаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом и ИК диапазоне. Патент #2605746, 4.09.2015.

На диссертацию и автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Мустафина Асия Рафаэлевна, Лазоряк Богдан Иосипович и Ильичёв Василий Александрович обладают высокой компетенцией в области неорганической химии; подавляющая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвящена поиску, синтезу новых соединений лантанидов, их идентификации, определению кристаллического строения, изучению люминесцентных свойств, и построению взаимосвязей между химическим составом соединений, их кристаллическим и электронным строением и проявляемыми функциональными свойствами.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены проблемы, имеющие значение для развития химических подходов к созданию новых люминесцентных материалов на основе соединений лантанидов, в том числе для люминесцентной термометрии:

1. Впервые получены и исследованы гетерометаллические КС и поверхностно-модифицированные сложные фториды самария-диспрозия, для которых показано наличие люминесценции обоих ионов, в том числе температурно-зависимой;
2. Для сложных фторидов L@LnxLa1-xF3 (Ln=Eu, Dy; L= нафтилдикарбоксилат- (nda2-) и терефталат-анион (tph2-) показано, что с помощью люминесцентной спектроскопии можно разделить вклад ионов с поверхности и из объёма наночастиц в общую интенсивность люминесценции, причем вклад объема частицы возрастает с ростом доли люминесцирующего иона;
3. Впервые получено гетерометаллическое КС Nd0.12Yb0.02Gd0.86(ant)3 (ant – антраценат-анион), исследованы его люминесцентные свойства и показана возможность его применения для люминесцентной термометрии в диапазоне повышенных температур (293-473 К);
4. Путем целенаправленного подбора лигандов с низким триплетным уровнем в совокупности с устранением концентрационного гашения получен смешанный комплекс иттербия-гадолиния (Yb0.6Gd0.4(pyr)3, pyr – пиренат-анион) с рекордным значением квантового выхода в ИК диапазоне в порошке (4.5%).

**Практическая значимость** работы Кожевниковой В.Ю. определяется тем, что измеренные фотофизические характеристики (квантовые входы люминесценции, времена жизни возбужденного состояния, коэффициенты молярной экстинкции лигандов, температурные зависимости люминесценции) и растворимость КС лантанидов могут быть использованы как справочные данные. Предложенное в диссертации теоретическое описание сенсора на легкую воду в D2O может быть использовано для создания новых материалов, в том числе для анализа примеси легкой воды в других дейтерированных растворителях. Полученные КС с интенсивной ИК люминесценцией, в том числе КС Yb0.6Gd0.4(pyr)3 с максимальным на данный момент квантовым выходом в порошке (4.5%), могут быть основой при создании материалов с ИК люминесценцией. Материалы диссертации положены в основу задачи спецпрактикума (2016-2020 гг.). Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, свидетельствуют о личном вкладе автора в научные представления в области неорганической химии и содержат новые научные результаты:

1. Разработан подход к получению новых соединений на основе КС тербия-европия и иттербия-неодима с высокой яркостью люминесценции и высокой температурной чувствительностью для люминесцентной термометрии в различных температурных диапазонах.
2. Установлено, что значительный рост квантового выхода люминесценции европия в синтезированных гетерометаллических соединениях тербия-европия связан с явлением мультифотонной релаксации.
3. Разработан способ повышения температурной чувствительности люминофора за счет дополнительного температурно-зависимого процесса гашения группами в составе лиганда или солюбилизатором в суспензии наночастиц фторидов.
4. Показан пример повышения квантового выхода люминесценции европия за счет получения гетерометаллического КС тербия-европия благодаря увеличению эффективности его сенсибилизации.

На заседании 19 марта 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Кожевниковой В.Ю. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 26, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета

д.х.н., профессор, Шевельков А.В.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Хасанова Н.Р.

«19» марта 2021 г.