

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «23» декабря 2022 г. № 132

О присуждении Лунёву Алексею Михайловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металл-органические каркасные полимеры на основе азолкарбоксилатов лантаноидов: синтез, структура, люминесцентные и сенсорные свойства» по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «28» октября 2022 г., протокол № 122.

Соискатель Лунёв Алексей Михайлович, 1994 года рождения, в 2018 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 году Лунёв А.М. окончил очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки». С октября 2020 г. по октябрь 2022 г. работал в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В настоящий момент не работает.

Диссертация выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

Белоусов Юрий Александрович – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Официальные оппоненты:

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

Савинкина Елена Владимировна – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», профессор кафедры неорганической химии института тонких химических технологий.

Любов Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева» Российской академии наук, зам. заведующего лабораторией металлокомплексного катализа, старший научный сотрудник.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 статей, все они опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия».

1. V.E. Gontcharenko, **A.M. Lunev**, I.V. Taydakov, V.M. Korshunov, A.A. Drozdov, Yu.A. Belousov. Luminescent lanthanide-based sensor for H₂O detection in aprotic solvents and D₂O // IEEE Sensors Journal, 2019, Vol. 19, №

17. P. 7365–7372. (DOI: 10.1109/JSEN.2019.2916498). **Импакт-фактор Web of Science: 4.34 (30%).**

2. Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко, **А.М. Лунёв**, А.В. Сидорук, С.И. Беззубов, И.В. Тайдаков. Новые смешанолигандные формиаттриазолдикарбоксилаты европия и гадолиния: синтез, структура и люминесцентные свойства // Координационная химия, 2020, Т. 46, № 6, С. 349–356. (DOI: 10.31857/s0132344x2005001)1 **Импакт-фактор РИНЦ: 1.168 (60%).**

3. **A.M. Lunev**, A.V. Sidoruk, V.E. Gontcharenko, M.A. Kiskin, I.V. Taydakov, Yu.A. Belousov, A.A. Drozdov. Novel pyrazole-based carboxylate ligand as a building block for assembling lanthanides in luminescent 2D and 3D MOFs // Inorganica Chimica Acta, 2022, V. 537, p. 120956 **Импакт-фактор Web of Science: 2.593 (60%).**

4. **А.М. Лунёв**, Ю.А. Белоусов. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов редкоземельных элементов для детектирования катионов, анионов и малых молекул // Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, Т. 2022, №5, с. 825-857. (DOI: 10.1007/s11172-022-3485-3) **Импакт-фактор РИНЦ: 1.292 (50%).**

5. В.Е. Гончаренко, А.О. Гудованный, **А.М. Лунёв**, Ю.А. Белоусов, К.А. Лысенко. Кислая натриевая соль 1Н-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты: синтез, кристаллическая структура и особенности внутримолекулярных связей // Журнал структурной химии, 2022, Т. 63 № 4, с. 483–492. (DOI: 10.26902/JSC_id90718) **Импакт-фактор РИНЦ: 1.071 (40%).**

6. A.A. Ivanova, V.E. Gontcharenko, **A.M. Lunev**, A.V. Sidoruk, I.A. Arkhipov, I.V. Taydakov, Yu.A. Belousov. New carboxylate anionic Sm-mof: Synthesis, structure and effect of the isomorphic substitution of Sm³⁺ with Gd³⁺ and Tb³⁺ ions on the luminescent properties // Inorganics, 2022, V. 10, № 8, p. 104 (DOI: 10.3390/inorganics10080104). **Импакт-фактор Web of Science: 3.149 (30%).**

7. М.А. Лаврова, **А.М. Лунёв**, В.Е. Гончаренко, И.В. Тайдаков, В.Д. Долженко, Ю.А. Белоусов. Циклометаллированный комплекс рутения с 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-дифенил-1Н,1'Н-4,4'-бипиразола и 2,2'-дикарбоксибипиридином: синтез, оптические свойства и квантово-химическое моделирование // Координационная химия, 2022, Т. 48 № 6, с. 343-351. *Импакт-фактор РИНЦ: 1.168 (10%)*

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области неорганической химии, подтверждающихся наличием публикаций в данных областях. В частности, Лазорьяк Богдан Иосипович является известным специалистом в области химии редкоземельных элементов и люминесцентных материалов, и имеет ряд публикаций в высокорейтинговых журналах по данной тематике. Савинкина Елена Владимировна является специалистом в области координационных соединений, включая комплексные соединения лантаноидов с органическими лигандами, и имеет ряд публикаций в высокорейтинговых журналах. Любов Дмитрий Михайлович является специалистом в области металлорганических соединений и комплексных соединений с лантаноидами, и имеет ряд публикаций в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Синтезированы комплексы индивидуальных лантаноидов с анионами азолкарбоновых кислот, а также впервые получены смешаннометаллические комплексы состава $Ln^1_xLn^2_{1-x}L$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, L = PzAc^{3-}$ – анион 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты, TDA^{3-} – анион [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты, Pz^{3-} – анион

[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты), которые исследованы методами рентгеновской дифракции и спектроскопическими методами. Синтезирована и охарактеризована 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H_3PzAc), для которой отработана методика воспроизводимого получения кристаллических МОКП для всего ряда лантаноидов (кроме прометия), а также методика получения смешаннометаллических Tb-Eu соединений. Замена метода синтеза на сольвотермальный позволила получить новые МОКП состава $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (H_3TDA – 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота), обладающие анионным каркасным строением.

2. Установлено, что для комплексов с H_3TDA образуется семейство Ln-содержащих 3D МОКП с родственными структурами. Изучены кристаллические структуры $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4] \cdot 5H_2O\}_n$, различающиеся координационными числами лантаноидов. Для соединений с $PzAc^{3-}$ 3D-МОКП образуются в ряду La-Tb, тогда как в ряду Dy-Lu образуются двухмерные каркасы. Для разнолигандных комплексов с TDA^{3-} и формиат-ионом соединения изоструктурны для Ln = La-Yb. Внутри одного структурного типа соблюдаются закономерности «лантаноидного сжатия», приводящие к уменьшению параметров элементарной ячейки. Смешаннометаллические комплексы Eu-Tb и Eu-Gd являются однофазными.

3. Установлено, что люминесцентные свойства смешаннометаллических азолкарбоксилатов зависят от качественного и количественного состава лантаноидов, включённых в комплекс. Наличие в составе иона Gd^{3+} приводит к подавлению концентрационного тушения. В соединениях тербия-европия с TDA^{3-} и $PzAc^{3-}$ зафиксировано и доказано наличие переноса возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} , что отражается на форме кинетических кривых затухания люминесценции, и выражается сенсбилизацией люминесценции Eu^{3+} .

4. Установлено, что соединения $\{[(\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ после дегидратации проявляют сенсорные свойства на содержание H_2O в D_2O с линейным ратиометрическим откликом, возникающим из-за эффективного колебательного тушения люминесценции Eu^{3+} О-Н связями.

5. Комплекс $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, благодаря анионной структуре, проявляет селективный люминесцентный ратиометрический сенсорный отклик на Zn^{2+} в водных растворах, линейный в диапазоне концентраций 0.65 – 10 мМ. Определены факторы, влияющие на возникновение сенсорного отклика: изменение энергии триплетного уровня лиганда и влияние на передачу энергии по пути $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ при сорбции ионов Zn^{2+} сенсорным материалом.

Практическая и теоретическая значимость работы Лунёва А.М. заключается в том, что им разработаны методы синтеза нового лиганда и новых координационных соединений лантаноидов со структурой МОКП, перспективных для различных практических применений, в частности создания люминесцентных сенсоров. Предложены новые материалы для детектирования воды в апротонных органических растворителях и D_2O , а также катионов Zn^{2+} в воде. Разработанный алгоритм выявления факторов, вызывающих ратиометрический сенсорный отклик, основанный на комплексном применении спектроскопических, аналитических и кинетических методов, может быть использован для изучения новых материалов. Разработаны подходы для формирования чувствительных сенсорных материалов с ратиометрическим откликом на аналиты, содержащие ОН-связи и на катионы металлов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Воспроизводимые методики гидротермального и сольвотермального синтеза комплексов лантаноидов с остатками азолкарбоновых кислот, а также выявленные области существования их различных структурных типов по ряду лантаноидов

2. Люминесцентные свойства полученных соединений, в том числе выявленные эффекты подавления концентрационного тушения при «разбавлении» катионов Eu^{3+} ионами Gd^{3+} и сенсбилизации люминесценции ионов Eu^{3+} ионами Tb^{3+} ;

3. Сенсорные свойства материалов на основе комплексов $[\text{Ln}_4(\text{TDA})_4]$, $\text{Ln}=\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.20$) и $[\text{Ln}(\text{PzAc})]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}$) при определении воды в органических растворителях и D_2O .

4. Сенсорные свойства материала на основе комплекса $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[(\text{Ln}(\text{TDA})(\text{HCOO}))]\}_n$, $\text{Ln}=\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}$, проявляющего селективный ратиометрический люминесцентный сенсорный отклик на катионы цинка, а также установление факторов, влияющих на возникновение сенсорного отклика.

На заседании 23 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Лунёву А.М. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета МГУ.014.8

д.х.н., доц., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

к.х.н.

Еремина Е.А.