

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «14» февраля 2025 г. № 173

О присуждении Кошелеву Даниилу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами: синтез и люминесцентные свойства» по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «08» ноября 2024 г., протокол № 164.

Соискатель Кошелев Даниил Сергеевич, 1996 года рождения, в 2020 году с отличием окончил магистратуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов». В 2024 году Кошелев Д.С. окончил очную аспирантуру факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки».

Соискатель работает на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности лаборанта лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

Уточникова Валентина Владимировна — доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультета наук о материалах, профессор.

Официальные оппоненты:

Федин Владимир Петрович — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, отдел химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений, главный научный сотрудник;

Лазорьяк Богдан Иосипович — доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, профессор;

Мартынов Александр Германович — доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория новых физико-химических проблем, ведущий научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и значительным опытом научной работы в области неорганической химии, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых профильных журналах. Федин Владимир Петрович, Лазорьяк Богдан Иосипович и Мартынов Александр Германович обладают обширными знаниями в области неорганической химии, в том числе химии соединений лантанидов, включая синтетические, структурные аспекты и исследования люминесцентных свойств. Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной

работы и посвящена получению новых неорганических соединений, функциональных материалов, изучению кристаллических структур, исследованию люминесцентных свойств и анализу взаимосвязи «состав–структура–свойства» неорганических материалов.

Соискатель имеет 16 научных публикаций, в том числе 4 по теме диссертации, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

1. Kovalenko A. D., Tselikh L. S., **Koshelev D. S.**, Vashchenko A. A., Tsybarenko D. M., Goloveshkin A. S., Aleksandrov A. A., Burlov A. S., Utochnikova V. V. Record efficiency of 1000 nm electroluminescence from a solution-processable host-free OLED // Dalton Transactions –2022. – Т. 51 – №10 – С. 3833-3838. DOI: 10.1039/d1dt04033b. JIF 4.0 (WoS). Объем 0.38 п.л. Личный вклад автора 20%.
2. Fedichkina A. D., **Koshelev D.S.**, Vashchenko A. A., Gontcharenko V. E., Latipov E. V., Burlov A. S., Utochnikova V. V. Ytterbium complexes with 2-tosylamino-4-bromobenzylidene-halogenbenzoyhydrazones for highly NIR emitting solution-processed OLEDs // Journal of Luminescence –2022. –Т. 244 –С. 118702. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118702. JIF 3.6 (WoS), 0.69 п.л. Личный вклад автора 30%.
3. **Koshelev D. S.**, Tselikh L. O., Mustakimov R. E., Medvedko A. V., Latipov E. V., Pavlov A. A., Goloveshkin A. S., Gontcharenko V. E., Vlasova K. Y., Burlov A. S., Lepnev L. S., Vatsadze S. Z., Utochnikova V. V. NIR-emitting ytterbium complexes with a large Stokes shift for detection of sulfide // Journal of Luminescence – 2023. –Т. 263 –С. 120054. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120054. JIF 3.6 (WoS), 0.5 п.л. Личный вклад автора 40%.

4. Fedichkina A. D., **Koshelev D. S**, Vashchenko A. A., Goloveshkin A. S., Latipov E. V., Burlov A. S., Dmitriev A. V., Chernyadyev A. Y., Lypenko D. A., Utochnikova V. V. Red- and NIR-emitting lanthanide complexes for photo- and electroluminescent nanothermometry in the cryogenic and high-temperature range // *Optical Materials* – 2024. – Т. 148 – С. 114793. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114793. JIF 3.8 (WoS), 0.56 п.л. Личный вклад автора 30%.

На автореферат диссертации поступило 5 дополнительных отзывов от ведущих российских ученых, в том числе членов Российской академии наук, все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и значительным опытом научной работы в области неорганической химии, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых профильных журналах. Федин Владимир Петрович, Лазорьяк Богдан Иосипович и Мартынов Александр Германович обладают обширными знаниями в области неорганической химии, в том числе химии соединений лантанидов, включая синтетические, структурные аспекты и исследования люминесцентных свойств. Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной работы и посвящена получению новых неорганических соединений, функциональных материалов, изучению кристаллических структур, исследованию люминесцентных свойств и анализу взаимосвязи «состав–структура–свойства» неорганических материалов.

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. Впервые выявлены особенности образования комплексов лантанидов с 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразолами, а также зависимость

их функциональных свойств от природы заместителя в органическом лиганде;

2. Получены кандидаты в материалы для эмиссионного слоя OLED на основе КС иттербия с основаниями Шиффа, эффективность электролюминесценции которых достигла 441 мкВт/Вт;

3. Впервые предложена и успешно продемонстрирована возможность получения электролюминесцентных термометров на основе КС европия с фуран и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа, а КС иттербия с пирен-замещённым основанием Шиффа впервые использован для измерения температуры внутри OLED;

4. Впервые получены радиометрические индикаторы сульфид-аниона на основе комплексов Yb с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа;

5. Впервые показана возможность получения гетерометаллических КС лантанидов с основаниями Шиффа при помощи азид-алкильного циклоприсоединения;

6. На основе полученных биметаллических конъюгатов {Yb-Nd} и {Yb-Er} получены радиометрические ИК люминесцентные термометры.

Практическая значимость работы Кошелева Д.С. заключается в предложенных подходах к дизайну КС лантанидов с замещёнными основаниями Шиффа, что открывает возможности для направленного получения на основе таких соединений функциональных материалов для OLED и термометрии. Кроме того, в работе был предложен и протестирован новый метод синтеза гетеробиметаллических координационных соединений лантанидов с основаниями Шиффа, что позволит получать в мягких условиях молекулы-конъюгаты с заданным составом и положением катионов или может позволить получить конъюгаты подобных комплексов лантанидов с биологическими объектами, к примеру, пептоидами. За счёт использования предложенного подхода повышения эффективности OLED, а именно использования в качестве эмиссионного слоя устройства комплексов лантанидов, в состав которых входят электронодонорные и

электроакцепторные лиганды, удалось на 25% увеличить эффективность электролюминесценции. Полученные в ходе работы материалы для термометрии на основе КС лантанидов с основаниями Шиффа могут быть использованы для измерения температуры оптическим методом в диапазоне от -196 до 300°C. Измеренные фотофизические характеристики могут быть использованы в качестве справочных данных, а структурные данные были депонированы в Кембриджскую структурную базу данных.

Диссертация Кошелева Д.С. 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. Повышение растворимости координационных соединений лантанидов с основаниями Шиффа, необходимое для их использования в OLED-технологиях, достигается путем введения заместителей в ароматические кольца лигандов, а также путем получения комплексов состава $K[Ln(L)_2](Solv)$.

2. Увеличение эффективности OLED осуществляется за счёт оптимизации гетероструктуры или за счёт повышения подвижностей носителей зарядов одного или разных знаков в толще эмиссионного слоя.

3. Получение гетеробиметаллических конъюгатов КС лантанидов путём реакции азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого катионом Cu(I) между лигандами в составе двух монометаллических КС.

4. Чувствительность спектра люминесценции к температуре или сульфид-анионам обеспечивается за счет введения специфически реагирующих заместителей (азидо-группы) или за счет снижения энергии триплетного возбужденного уровня лиганда.

На заседании 14 февраля 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Кошелеву Д.С. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
Диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.х.н.

Хасанова Н.Р.

«14» февраля 2025 г.