

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

Казанский научный центр Российской

академии наук», член-корреспондент

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

А.А. Калачев

2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» на диссертационную работу Зиятдиновой Рузанны Мажитовны «Анизометричные комплексы европия(III) и тербия(III) с термочувствительной люминесценцией», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Люминесцентная термометрия – один из самых точных и незаменимых методов бесконтактного измерения температуры. Эта технология предлагает высокое пространственное и временное разрешение, быстрый температурный отклик, большую чувствительность, устойчивость к электромагнитным помехам и долговечность приборов. Координационные соединения Ln(III) являются привлекательными материалами для использования в этой области из-за их уникальных спектрально-люминесцентных характеристик, таких как температурно-чувствительная люминесценция, узкий спектр излучения, высокий квантовый выход и длительное время жизни. Однако их практическое использование в качестве люминесцентных сенсоров температуры ограничено их низкой фотостабильностью при длительном УФ-облучении. Для повышения фотостабильности комплексы Ln(III) внедряют в различные полимерные и силикатные матрицы, а также в пленки Ленгмюра-Блоджетт. Тем не менее, даже при использовании в твердых матрицах происходит фотодеградация при УФ-излучении, вызывающая потери интенсивности до 15% в час и более. В связи с этим, **актуальность темы выполненной работы** Зиятдиновой Рузанны Мажитовны, заключающаяся в получении новых аморфных координационных соединений Ln(III), имеющих низкие температуры плавления и способных при стекловании из расплава, образовывать фотостабильные прозрачные пленки с высокой чувствительностью люминесценции к температуре, не вызывает сомнений, а сама работа находится в мейнстриме современных исследований по этой проблематике. Введение в структуру комплексов длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, дает возможность получать малодефектные однородные материалы с высокой эффективностью люминесценции.

Кроме того, ввиду хорошей смешиваемости друг с другом, на основе смесей соединений Eu(III) и Tb(III) появляется возможность создавать ратиометрические термосенсоры с визуализацией цвета излучения от зеленого к красному, работающие в более широком интервале температур без необходимости дополнительной калибровки. Таким образом, исследования, направленные на установление взаимосвязи структуры и надмолекулярной организации с оптическими свойствами аморфных комплексов Ln(III), обладающих термочувствительной люминесценцией, позволяют продлить срок службы и расширить потенциал применения люминесцентных материалов на их основе.

Научная новизна работы заключается в получении новых анизометрических комплексов Eu(III) и Tb(III), способных образовывать фотостабильные пленочные материалы с высокой температурной чувствительностью. Более того, на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) были получены фотостабильные термосенсоры, работающие в широком температурном диапазоне с высокой чувствительностью, превышающей известные аналоги, и возможностью визуального определения температуры по изменению цвета от зеленого до красного.

Диссертантом получены обширные и достоверные **новые** данные и установлены неизвестные ранее **закономерности**, из которых наиболее значимыми представляются следующие: демонстрация смещения максимумов в спектрах поглощения и возбуждения полученных пленок в видимый диапазон, что упрощает их возбуждение; установление влияния температуры на константы переноса энергии и время жизни в застеклованных плёнках на основе Ln(III); и демонстрация возможности использования жидкокристаллических комплексов Ln(III) для создания термохромных пленок с высокой степенью обратимости и чувствительности.

Результаты работы вносят **существенный вклад** в развитие технологий получения фотостабильных термосенсоров, обладающих высокой чувствительностью и работающих в расширенном интервале температур.

Теоретическая значимость исследования заключается в выявлении взаимосвязи между строением и надмолекулярной структурой комплексов Ln(III) с оптическими характеристиками пленок на их основе, проявляющих термочувствительную люминесценцию. **Практическая значимость работы** заключается в возможности использования полученных пленок как термочувствительных материалов для бесконтактного определения температуры и ее визуального представления в нано- и микромасштабах.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов диссертации обеспечена большим объемом воспроизведенного экспериментального материала, согласованного с литературными данными и использованием независимых взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования: элементный, рентгеноструктурный и люминесцентный анализ, ИК-спектроскопия. Фазовое поведение полученных соединений изучено методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Оптические и люминесцентные свойства исследованы методами спектрофотометрии и спектрофлюориметрии. Растворимость комплексов определяли методом статического

рассеяния света. Установление размеров агрегатов проводилось методом динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Положения, выносимые на защиту, полностью согласуются со сформулированными задачами, содержанием диссертации и публикаций. **Вклад диссертанта** в работу значим и не вызывает сомнений.

Анализ содержания работы.

Работа Зиятдиновой Рузанны Мажитовны представлена в классическом монографическом варианте на 161 странице, содержит 12 таблиц, 85 рисунков и 179 библиографических ссылок. Диссертация состоит из списка условных сокращений, введения, 5 глав, заключения, и списка литературы.

В разделе ВВЕДЕНИЕ (стр. 5–13) автором представлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность диссертационной работы, описывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР (стр. 14–66) содержит информацию о люминесценции координационных соединений лантаноидов Ln(III). Подробно рассмотрены механизмы переноса энергии и методы повышения интенсивности люминесценции. Также обсуждаются принципы ассоциации молекул и их влияние на спектры поглощения и люминесценции. Особое внимание уделяется люминесцентной термометрии и использованию люминофоров в качестве рабочих элементов сенсоров температуры. Анализ литературы, проведенный автором, подводит к выводу, что по современным представлениям материалы на основе координационных соединений Ln(III) обладают уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками такими как: температурно-чувствительная люминесценция, узкие полосы излучения, высокий квантовый выход, длительное время жизни, большой стоксов сдвиг и т.д. Однако практическое применение комплексов Ln(III) в качестве температурных люминесцентных сенсоров затруднено их низкой фотостабильностью при длительном УФ-облучении.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (стр. 67–81) представляет собой раздел, в котором детализируются методики синтеза координационных соединений Ln(III) и подтверждается их структура. Описаны способы получения пленочных материалов и методы изучения их физико-химических характеристик.

Глава 3. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЛАНТАНОИДОВ(III) С РАЗЛИЧНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ (стр. 82–92). В главе приведено подробное описание синтеза, строения и фазового поведения аморфных комплексов Ln(III). Важно отметить, что для синтеза аморфных соединений лантаноидов использовались производные β-дикетонов. Эти соединения обладают высокими коэффициентами экстинкции и способны эффективно поглощать энергию возбуждения, которую затем передают ионам лантаноидов через сенсибилизацию люминесценции. Это позволяет достичь высоких показателей яркости люминесценции и времени жизни возбужденного состояния полученных комплексов. Далее автором описывается исследование фазовых переходов в синтезированных

координационных соединениях Ln(III), проведенное с использованием поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Это позволило установить, что синтезированные комплексы обладают способностью образовывать однородные плёнки, а некоторые из них проявляют жидкокристаллические свойства.

Глава 4. РАСТВОРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(В-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III) (стр. 93–103). В главе исследовалось влияние полярности растворителя на оптические и люминесцентные свойства комплексов лантаноидов. Автором установлено, что физико-химические свойства комплексов, такие как спектры поглощения и люминесценции, чувствительны к процессам ассоциации в различных средах. С помощью статического светорассеивания определена растворимость соединений в различных средах, а с помощью динамического рассеяния света установлены типы и размеры ассоциатов, формируемых молекулами комплексов в растворах.

Глава 5. ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(В-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) (стр. 104–137). В главе изучены оптические и люминесцентные свойства пленочных материалов, полученных на основе координационных соединений лантаноидов. Стоит отметить, что в ходе исследования были получены пленки на основе этих комплексов тремя способами: методом напыления при вращении, испарением растворителя и стеклованием из расплава. Автором обнаружено, что последний способ получения пленок позволяет изолировать комплекс от содержащегося в атмосфере кислорода и тем самым избежать процессов фотодеградации под действием УФ излучения. Далее в главе описывается выявленная взаимосвязь между надмолекулярной структурой и оптическими, а также люминесцентными характеристиками пленок. Определены размер и форма агрегатов, формирующихся в пленках. Изучено влияние температуры на люминесцентные свойства пленок, а также установлен механизм температурного тушения люминесценции ионов европия и тербия.

В разделе ЗАКЛЮЧЕНИЕ (стр. 138) по существу представлены выводы, сформулированные исходя из результатов анализа всей совокупности полученных диссертантом данных.

Работа прошла тщательную апробацию, результаты исследований обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стеновых докладов. Основные результаты изложены в 12 статьях, опубликованных в российских и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК, в 2-х патентах на изобретение и полезную модель, а также в 19 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Тематика проведенных исследований соответствует паспорту специальности

1.4.4. Физическая химия. Работа включает исследования в областях: по п. 2 – «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; в части по п.4 – «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование

строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования»; по п. 5 – «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях».

Содержание автореферата соискателя ученой степени и **сделанные выводы** по диссертации соответствуют основному содержанию работы.

Однако несмотря на весьма благоприятное впечатление о работе, при знакомстве с диссертацией возник ряд вопросов и замечаний, в частности:

- 1) Не ясно, за счет чего образование агрегатов молекул комплексов Ln(III) приводит к изменениям в спектрах поглощения. Образование каких именно типов агрегатов наблюдалось (J или H)?
- 2) Из текста диссертации остается не понятным, какие поглощения в ИК-спектре отвечают за межмолекулярные водородные связи в агрегатах?
- 3) Как контролировалась однородность смеси комплексов Tb(CPDK₃₋₅)₃Phen/Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen для ратиометрической термометрии?
- 4) Автор описывает получение аморфных осадков ряда соединений, в том числе и Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen. В работе отмечается важность получения именно аморфных соединений. В то же время в пятой главе приведена структура комплекса в кристалле. Интересно, как были получены кристаллы и не вредит ли спонтанная кристаллизация свойствам пленок?
- 5) В экспериментальной части состав синтезированных соединений описывается в основном элементным анализом и температурой плавления. Интересно, были ли проведены ИК- и масс-спектрометрические анализы?

В качестве незначительных замечаний к диссертации можно отнести отсутствие в тексте таблицы с номером 2; в работе также присутствуют уравнения и формулы в количестве 18, однако нумерация сбилась: так нумерация начинается с уравнения 3, также отсутствует уравнение 16, однако уравнений с номерами 9 и 10 приведено по два раза.

Заключение

Диссертационная работа Зиятдиновой Рузанны Мажитовны на тему «Анизометричные комплексы европия(III) и тербия(III) с термочувствительной люминесценцией» является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой обеспечивают решение важных теоретических и прикладных задач, связанных с установлением взаимосвязи структуры и надмолекулярной организации с оптическими свойствами аморфных комплексов Ln(III), обладающих термочувствительной люминесценцией, что в свою очередь позволило получить новые координационные соединения Ln(III), имеющие низкие температуры плавления и способные при стекловании из расплава образовывать фотостабильные прозрачные однородные пленки с высокой чувствительностью люминесценции к температуре. По актуальности, объему и

уровню проведенных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор – Зиятдинова Рузанна Мажитовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа и автореферат Зиятдиновой Рузанны Мажитовны на тему «Анизометричные комплексы европия(III) и тербия(III) с термочувствительной люминесценцией» обсуждены, отзыв заслушан и утвержден на заседании расширенного семинара лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Протокол № 7 от 2 октября 2023 г.)

Отзыв составили:

Руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, член-корреспондент РАН, доктор химических наук (1.4.8. Химия элементоорганических соединений), профессор
Тел.: +7 (843) 273-93-65
e-mail: karasik@iopc.ru

Карасик Андрей Анатольевич

Научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, кандидат химических наук (1.4.8. Химия элементоорганических соединений),
Тел.:+7 (906) 332-55-13
e-mail: zufargo@gmail.com

Гафуров Зуфар Нафигуллович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261.
тел.: (843) 292-75-97
факс: (843) 292-77-45
e-mail: presidium@knc.ru
веб-сайт: <https://knc.ru>

Вход. № 05-7743
«10» 11 2023 г.
подпись

