

Отзыв
официального оппонента
доктора химических наук, доцента
Зиганшина Марата Ахмедовича
на диссертационную работу Зиятдиновой Рузанны Мажитовны
«Анизометричные комплексы европия(III) и тербия(III) с
термочувствительной люминесценцией», представленную на соискание
учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Обусловленные f-f переходами уникальные оптические свойства координационных соединений лантаноидов (узкие полосы излучения, высокий квантовый выход, большой стоксов сдвиг и длительные времена жизни люминесценции) делает их перспективными в качестве материалов для бесконтактных термосенсоров, действие которых основано на изменении люминесцентных характеристик в зависимости от температуры. Несмотря на очевидные преимущества перед многими люминофорами, соединения лантаноидов в настоящее время имеют небольшой практический потенциал ввиду низкой фото- и термостабильности, а также способности к быстрой кристаллизации, что затрудняет создание на их основе пленочных материалов с высоким оптическим качеством. В этой связи работа Зиятдиновой Рузанны, целью которой является разработка новых фотостабильных материалов на основе соединений лантаноидов для люминесцентных термометров, безусловно, **является актуальной**.

Задача исследования, связанная с изучением взаимосвязи структуры и надмолекулярной организации с оптическими свойствами анизометричных комплексов лантаноидов, обладающих термочувствительной люминесценцией, определяет **теоретическую и практическую значимость** рассматриваемой диссертационной работы. Основная идея работы заключалась в использовании координационных соединений лантаноидов, содержащих в своей структуре длинные углеводородные заместители, затрудняющие кристаллизацию прозрачных аморфных пленок на их основе, что позволило автору получить малодефектные однородные материалы с высокой эффективностью люминесценции.

Диссертация изложена на 161 страницах и состоит из списка сокращений, введения, пяти глав: литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов (5 глав); заключения и списка цитируемой литературы (179 наименований), включает 12 таблиц и 85 рисунков.

В **первой главе** – литературном обзоре проанализированы имеющиеся на сегодняшний день результаты исследований влияния ассоциации молекул на их спектры поглощения и люминесценции. Рассмотрены особенности люминесценции координационных соединений лантаноидов, механизмы переноса энергии и способы повышения интенсивности люминесценции. Основное внимание уделено люминесцентной термометрии и люминофорам, выступающим в качестве рабочих элементов люминесцентных сенсоров

температуры. Анализ литературы по выбранной теме позволил автору определить цель и задачи настоящего исследования, а также наметить пути решения проблемы практического применения координационных соединений лантаноидов.

Во второй главе – экспериментальной части приводится описание методик синтеза и методов, использовавшихся для подтверждения строения координационных соединений лантаноидов, методика получения пленочных материалов, описаны методы исследования их свойств и методики обработки экспериментальных данных. Следует отметить, что в рассматриваемой работе использовалось внушительное число методов исследования, позволивших автору получить достоверные результаты.

Третья глава посвящена синтезу, подтверждению строения и исследованию фазового поведения комплексов лантаноидов.

В четвертой главе приведено исследование влияния растворителя на оптические и люминесцентные свойства растворов синтезированных комплексов лантаноидов. Методом статического светорассеяния определена растворимость комплексов Ln(III) в различных растворителях. Методом динамического рассеяния света установлен тип и размер ассоциатов, образуемых молекулами комплексов Ln(III) в растворах.

Пятая глава посвящена исследованию оптических и люминесцентных свойств полученных на основе комплексов Ln(III) пленочных материалов. Установлена взаимосвязь надмолекулярной организации с оптическими и люминесцентными свойствами. Определены размеры и вид агрегатов, образуемых в пленках. Исследовано влияние температуры на люминесцентные свойства пленок. Установлен механизм температурного тушения люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Зиятдиновой Р.М. при выполнении работы получены результаты, несомненно, обладающие научной **новизной и теоретической значимостью**, среди которых можно выделить следующие: синтез 24 новых комплексов европия, тербия и гадолиния, получение на их основе фотостабильных однородных пленочных материалов, обладающих высокой чувствительностью люминесценции к температуре. Впервые показано, что в полученных пленках происходит агломерация молекул комплексов Ln(III) , приводящая к смещению максимумов спектров поглощения и возбуждения в видимую область, что в перспективе позволяет использовать для их возбуждения недорогие источники света. Установлено, что в аморфных пленках на основе комплексов лантаноидов, с ростом энергии активации процесса тушения люминесценции возрастает влияние температуры на константу переноса энергии и время жизни, и, таким образом, увеличивается температурная чувствительность люминесценции. Впервые исследована температурная чувствительность люминесценции жидкокристаллических комплексов лантаноидов. Показано, что такие комплексы в интервале существования мезофазы проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в процессе нагревания в жидкокристаллической фазе. Впервые на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) , без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы,

получены ратиометрические сенсоры, работающие в расширенном интервале температур с чувствительностью, превышающей известные аналоги и с возможностью визуализации цвета излучения от зеленого к красному. **Практическая значимость** работы состоит в возможности применения полученных термочувствительных люминесцентных материалов для бесконтактного измерения температуры в микроэлектронике, фотонике, биомедицине и в нанотехнологиях.

Достоверность результатов обусловлена использованием совокупности современных физико-химических методов исследования. Выводы по работе соответствуют полученным результатам и их обоснованность не вызывает сомнений.

В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. На странице 76 автор приводит формулу для расчета энтропии фазового перехода на основании данных термического анализа, забывая, что кажущаяся энтропия в данном случае не является термодинамической величиной, поскольку температура фазового перехода зависит от скорости нагревания.
2. При изучении влияния растворителей на оптические и люминесцентные свойства растворов комплексов лантаноидов автор не использует гомологические ряды, тем самым исключает возможность построения каких-либо зависимостей типа строение растворителя-свойство комплекса.
3. В экспериментальной части указаны синтезированные в работе комплексы гадолиния, но в таблицах 4 и 5, где приводятся температуры и энталпии фазовых переходов комплексов европия и тербия, отсутствует информация о комплексах гадолиния, нет также каких-либо комментариев автора, объясняющих такую несправедливость.
4. Присутствуют неточности в формулировках, например, на странице 87 автор пишет про температуру плавления аморфного состояния. Есть словосочетание «испаренные пленки», хотя имеются в виду пленки, полученные из растворов.

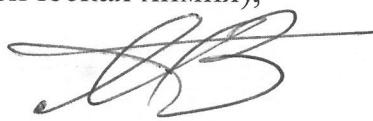
Вместе с тем, следует отметить, что высказанные замечания не затрагивают основных выводов настоящей диссертационной работы, которая в целом производит хорошее впечатление, как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых экспериментальных и теоретических подходов.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, в 2 патентах на изобретение и полезную модель, а также в 19 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Работа Зиятдиновой Р.М. была поддержана грантами РНФ и РФФИ, что свидетельствует о высоком уровне исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа Зиятдиновой Р.М. отвечает требованиям пункта 9 «Положения о

присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной физической химии, имеющая практическое и теоретическое значение: установлена взаимосвязь структуры синтезированных соединений с надмолекулярной организацией и физико-химическими свойствами пленочных материалов на их основе, а автор диссертационной работы, Зиятдинова Рузанна Мажитовна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Директор Химического института
им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский)
федеральный университет»,
д.х.н. (02.00.04 – Физическая химия),
доцент



Зиганшин Марат Ахмедович
13. 11. 2023 г.

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
Тел. +7(843)2337309, e-mail: Marat.Ziganshin@kpfu.ru

Вход. № 05-7444
«14» 11 2023 г.
подпись 