

Отзыв

официального оппонента

доктора химических наук, доцента

Шабатиной Татьяны Игоревны

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

Диссертация Зиятдиновой Р.М. посвящена **актуальной проблеме современной физической химии**: установлению взаимосвязи структуры и надмолекулярной организации с оптическими свойствами комплексов Ln(III), обладающих термочувствительной люминесценцией. Исследования в этом направлении важны для решения практически значимых задач по созданию новых материалов для бесконтактного измерения и контроля температуры химических процессов, узлов и агрегатов технологического оборудования, компонентов микроэлектронных устройств, в том числе с микрометровым пространственным разрешением.

Современные технологические потребности в различных областях науки и техники достигли такого развития, что традиционные контактные термосенсоры больше не могут выполнять точные измерения с субмикронным пространственным разрешением. Люминесцентная термометрия является перспективным методом для точного определения температуры благодаря высокой чувствительности, скорости отклика и возможности функционирования в присутствии сильных электромагнитных помех. Среди большого количества различных термочувствительных люминесцентных материалов с точки зрения удобства использования выделяют плёнки, содержащие различные типы люминофоров, начиная с органических веществ и заканчивая координационными соединениями лантаноидов и квантовыми точками. В ряду координационных соединений лантаноидов особый интерес вызывают β -дикетонатные комплексы, отличающихся высокой температурной чувствительностью люминесценции, узкими полосами излучения, высоким квантовым выходом, длительным временем жизни и большим стоксовым сдвигом.

Однако основными проблемами практического использования комплексов Ln(III) в люминесцентной термометрии является их низкая фото- и термостабильность, а также кристаллизуемость, поэтому создавать на их основе оптически прозрачные пленочные материалы, устойчивые к продолжительному воздействию УФ-света и температуры, является затруднительным.

Актуальность данной работы заключается в получении новых анизометричных комплексов Ln(III), которые имеют низкие температуры плавления и способны путем стеклования из расплава образовывать

фотостабильные прозрачные пленки с высокой чувствительностью люминесценции к температуре.

Диссертация включает список условных обозначений, введение, обзор литературы по тематике работы, экспериментальную часть, три главы обсуждения результатов, заключение, а также список использованной литературы, состоящего из 179 источников. Работа содержит 161 страницу машинописного текста, в число которых входят 85 рисунков и 12 таблиц.

Во введении обсуждаются актуальность темы диссертации, цели и задачи исследования, научная и практическая значимость результатов работы, приводится общая структура диссертации.

В литературном обзоре рассмотрены общие принципы ассоциации молекул и особенности её проявления в спектрах поглощения и люминесценции. Основное внимание уделено люминесцентной термометрии и люминофорам, выступающим в качестве рабочих элементов люминесцентных сенсоров температуры. Литературный обзор дает достаточное представление о степени разработанности темы диссертационной работы в мире, позволяет автору обосновать цель диссертационной работы и новизну ее результатов.

В экспериментальной части описаны использованные в работе методики синтеза, приведены данные подтверждающие строения объектов исследования, описаны приборы и методы исследования и обработки данных физико-химических экспериментов.

В главе 3 диссертационной работы автор описывает собственные результаты исследований и подходы к решению поставленных в работе задач, а именно, описан синтез анизометричных трис(В-дикетонатов) лантаноидов(III), подтверждено строение полученных комплексов. С помощью калориметрических методов исследования определены термодинамические параметры фазовых переходов для трис(В-дикетонатов) лантаноидов. Выявлены особенности надмолекулярной организации в ряду мезоморфных и немезоморфных соединений лантаноидов.

Глава 4 посвящена исследованию влияния растворителя на оптические и люминесцентные свойства растворов синтезированных комплексов Ln(III). Методом статического светорассеяния определена растворимость комплексов Ln(III) в различных растворителях. Автор приводит экспериментальные данные и их анализ, позволяющий установить, что комплексы хорошо растворяются в слабополярных и неполярных растворителях. Методом динамического рассеяния света установлен тип и размер ассоциатов, образуемых молекулами комплексов Ln(III) в растворах.

В главе 5 приведены результаты исследования 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+} .

Работа Зиятдиновой Р.М. обладает научной **новизной**, которая заключается в синтезе новых комплексов Ln(III) аморфного строения и получении на их основе фотостабильных однородных пленочных материалов, обладающих высокой чувствительностью люминесценции к температуре. В диссертации 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 позволит использовать для их возбуждения недорогие источники света; установлено, что в застеклованных пленках на основе комплексов Ln(III) , с ростом E_A процесса тушения люминесценции возрастает влияние температуры на константу переноса энергии k_{ET} и время жизни, и, таким образом, увеличивается температурная чувствительность люминесценции; впервые исследована температурная чувствительность люминесценции жидкокристаллических комплексов лантаноидов; показано, что жидкокристаллические комплексы в интервале существования мезофазы проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в процессе нагревания в жидкокристаллической фазе; на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) , без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы, получены ратиометрические сенсоры температуры, 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 пленок в качестве термочувствительных люминесцентных материалов для бесконтактного измерения температуры и ее визуализации в нано- и микромасштабе.

Зиятдиновой Р.М. при выполнении работы использованы современные физико-химические методы исследования структуры и свойств комплексов Ln(III) и пленочных материалов на их основе, что в сочетании с высоким теоретическим уровнем обсуждения полученных результатов не оставляет сомнений в их **достоверности**, а также **обоснованности** сделанных на их основе научных положений и выводов.

Сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают. Диссертационная работа имеет логическое изложение материала и хорошо читается.

Принципиальных недостатков, затрагивающих сущность настоящей диссертации, оппонентом не обнаружено. Однако к работе есть некоторые вопросы и замечания:

В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. В диссертации предложены три способа получения пленочных материалов, обладающих термочувствительной люминесценцией, но спектры люминесценции при различных температурах приведены только для пленок, полученных путем стеклования из расплава. Чем это обусловлено? Следовало бы подтвердить полученные результаты и привести спектры люминесценции при разных температурах для всех трех полученных в работе пленочных материалов.
2. В диссертации встречаются грамматические ошибки и стилистические неточности.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления о работе, сложившего в процессе ознакомления с диссертацией, которая выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, соответствующем мировым стандартам. Выводы в заключении диссертационной работы **являются достоверными и обоснованными.**

Диссертация хорошо апробирована, материалы работы докладывались на конференциях различного уровня (всероссийских и международных).

Об актуальности и значимости диссертационного исследования свидетельствует поддержка грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда.

Автореферат и опубликованные в научной печати работы (12 статей, среди которых 9 – в российских журналах, рекомендованных ВАК, 3 – в журналах, входящих в Scopus, 2 патента на изобретение и полезную модель, а также 19 тезисов докладов на конференциях различного уровня) полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

Оценивая диссертационную работу Зиятдиновой Р.М. в целом, считаю, что по актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов она соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное фундаментальное и прикладное значение для физической химии – установление взаимосвязи структуры синтезированных

соединений с надмолекулярной организацией и физико-химическими свойствами пленочных материалов на их основе, а ее автор, Зиятдинова Рузанна Мажитовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заведующий лабораторией химии
низких температур, ведущий научный сотрудник
химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
доктор химических наук (02.00.04 –
Физическая химия), доцент

Шабатина Татьяна Игоревна

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3
+7(495)939-52-42,
tsh@kinet.chem.msu.ru

Подпись заверяю:
И.О. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Д.хим.наук, профессор РАН



Люд. № 05-7745
« 16 » 11 2023.
Подпись