

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного
на базе федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 05.12.2023 г. № 10

О присуждении Зиятдиновой Рузанне Мажитовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анизометричные комплексы европия(III) и тербия(III) с термочувствительной люминесценцией» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 26.09.2023 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защита диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Зиятдинова Рузанна Мажитовна, 04.07.1995 года рождения, в 2019 г. окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В 2023 г. окончила аспирантуру очной формы обучения на кафедре физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический

университет». Работает в должности ассистента кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, Князев Андрей Александрович, заведующий кафедрой технологии косметических средств ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты:

– **Шабатина Татьяна Игоревна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», лаборатория химии низких температур кафедры химической кинетики, заведующий лабораторией;

– **Зиганшин Марат Ахмедович**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра физической химии, директор института, профессор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, профессором, член-корреспондентом РАН, руководителем Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Карасиком Андреем Анатольевичем и кандидатом химических наук, научным сотрудником лаборатории металлорганических и координационных соединений того же Института Гафуровым Зуфаром Нафигулловичем, указала, что диссертантом получены обширные и достоверные новые данные и

установлены неизвестные ранее закономерности, из которых наиболее значимыми представляются следующие: в пленках синтезированных комплексов Ln(III) наблюдается смещение 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 пленках на основе Ln(III); 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. 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 позволяет получать 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.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, все по теме диссертации, в том числе: 12 статей (объемом 61 страница), входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК

Минобрнауки России, 19 тезисов докладов на конференциях различного уровня, 1 патент на изобретение и 1 патент на полезную модель. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных соискателем ученой степени, заимствованный материал без ссылки на его авторов и/или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных Зиятдиновой Р.М. в соавторстве, без ссылок на своих соавторов. Авторский вклад соискателя составляет около 81%.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Lapaev D.V. A vitrified film of an anisometric europium(III) β -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with excellent sensitivity in the range of 270–370 K / D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, A.A. Knyazev, **R.M. Ziyatdinova**, Yu.G. Galyametdinov // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – №. 18. – P. 6273-6280 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2*).

2. Лапаев Д.В. Зависимость эксплуатационных характеристик люминесцентного датчика температуры на основе застеклованной пленки β -дикетонатного комплекса европия(III) от технологии ее закрепления / Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, **Р.М. Зиятдинова**, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – №12. – С. 1702-1706. [Lapaev D.V. Dependence of the operational characteristics of a luminescent temperature probe based on a vitrified film of a europium(III) β -diketonate complex on the fixing technology / D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, **R.M. Ziyatdinova**, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – V. 84. – №. 12. – P. 1444-1447] (*№40 или №608 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 31.12.2020 г.; Q3 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2*).

3. Лапаев Д.В. Влияние молекулярной структуры на термочувствительные люминесцентные свойства застеклованных пленок анизометричных бета-

дикетонатных комплексов европия(III) / Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, **Р.М. Зиятдинова**, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т.85. – №12. – С. 1727-1733. [Lapaev D.V. Influence of Chemical Structure on the Thermo-Sensitive Luminescent Properties of Vitrified Films Based on Anisometric Europium (III) Beta-Diketonate Complexes / D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, **R.M. Ziyatdinova**, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V.85. – №12. – P. 1377-1382] (*№41 или №627 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 22.10.2021 г.; Q3 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2*).

4. Лещёва, А.А. Термочувствительный материал на основе мезогенного комплекса европия(III) / А.А. Лещёва, **Р.М. Зиятдинова**, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 11. – С. 32-35 (*№ 393 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Chemical Abstracts) по состоянию на 30.12.2022 г.; для соискателя ученой степени засчитывается как K1 согласно Письму ВАК при Минобрнауки России от 21.03.2023 №02-375 Врио ректора ФГБОУ ВО «КНИТУ» Казакову Ю.М.*).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, старшего научного сотрудника НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» **Акоповой О.Б.**; доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Бурмистрова В.А.**; доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой общей химии ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» **Гусева А.Н.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой материаловедения и технологий материалов ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» **Давлетбаева Р.С.**

Все отзывы **положительные**. Имеются замечания: 1. Желательно было дать расшифровку обозначения Ln(III) ; 2. Необходимо отразить характеристики чистоты используемых реактивов, растворителей и прекурсоров или указать фирмы, у которых они были приобретены; 3. Возможно, было бы лучше использовать термин «агрегация», а не «агломерация» в процессе обсуждения полученных данных (**Акопова О.Б.**); 1. Переход стекло – изотропная жидкость ($G \rightarrow I$, таблица 1) не является фазовым, т.к. аморфное фазовое состояние на этом переходе не изменяется; 2. Роль кислорода в устойчивости аморфных комплексов Ln(III) к фотодеградации, неоднократно декларируемая в автореферате, нуждается в экспериментальном подтверждении, например, путем измерения проницаемости пленок по отношению к кислороду или воздуху (**Бурмистров В.А.**); 1. Поскольку в тексте используются специальные обозначения лигандов (например, CPDK_{3-5}), хотелось бы увидеть расшифровку этих обозначений, без которых материал тяжелее воспринимается; 2. Для сенсора, основанного на гетерометалльной системе европия(III) и тербия(III), желательно указать мольное соотношение металлов (**Гусев А.Н.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в области химии гибридных и молекулярно-организованных наносистем, наноразмерных кластеров, наноструктурированных материалов, металломезогенов и спектроскопических методов исследования, обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ФИЦ КазНЦ РАН – широко известна своими достижениями в области синтеза, физико-химического анализа строения и функциональных свойств новых материалов для современных наукоемких технологий, таких как биомедицина, нано- и оптоэлектроника, катализ, энергетика. Сотрудниками ФИЦ КазНЦ РАН, в частности, сотрудниками лаборатории металлорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, на семинаре которой обсуждался отзыв на диссертацию Зиятдиновой Р.М., достигнуты большие успехи в области синтеза металлорганических и

координационных соединений переходных металлов и получения на их основе различного рода функциональных материалов. По этому направлению в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН опубликовано большое количество статей в таких журналах, как, например, Crystals, Journal of Structural Chemistry, Journal of Composites Science, Sensors and Actuators B: Chemical, Sensors and Actuators A: Physical, Advances in Materials Science and Engineering, Journal of Molecular Structure, Polyhedron, Dalton Transactions, The Journal of Physical Chemistry C, Inorganica Chimica Acta, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Журнале общей химии и др., материалы неоднократно докладывались на международных и российских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– синтезированы новые координационные соединения Ln(III) анизометричного строения и на их основе получены фотостабильные, оптически прозрачные пленочные материалы, обладающие высокой температурной чувствительностью люминесценции;

– показано, что в полученных пленках происходит агрегация молекул комплексов Ln(III), приводящая к смещению максимумов спектров поглощения и возбуждения в видимую область, что в перспективе позволяет использовать недорогие источники излучения для их возбуждения;

– установлено, что в пленках, полученных методом стеклования из расплава, с ростом энергии активации 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 для жидкокристаллических комплексов лантаноидов исследована температурная чувствительность люминесценции. Показано, что в интервале существования мезофазы жидкокристаллические комплексы проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре, что

предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в жидкокристаллической фазе в процессе нагревания;

– впервые, без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы, на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) получены ратиометрические сенсоры температуры с чувствительностью, превосходящей известные аналоги, и с возможностью визуализации цвета излучения от зеленого к красному.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что результаты работы вносят вклад в развитие физической химии, а именно установление взаимосвязи строения и надмолекулярной организации с оптическими свойствами координационных соединений Eu(III) и Tb(III) .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные на основе синтезированных комплексов Eu(III) и Tb(III) пленочные материалы, являются перспективными для применения в качестве люминесцентных сенсоров для бесконтактного измерения температуры.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- применение современных методик сбора и обработки информации с привлечением международных баз данных;
- воспроизводимость результатов, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования на научном оборудовании высокого разрешения;
- подкрепление выводов, сформулированных в диссертации, убедительными экспериментальными и литературными данными.

Все это подтверждает **достоверность и обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Диссертант принимал участие в постановке цели и задач исследования, разработке стратегии и тактики исследования, непосредственном проведении экспериментальных исследований, обработке,

анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, подготовке публикаций.

По своему содержанию **диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия** по следующим пунктам: 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 п.4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; 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.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области синтеза металлоорганических соединений и изучения их физико-химических характеристик, такими как ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» и другие учреждения.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель Зиятдинова Р.М. исчерпывающе ответила на вопросы, задаваемые ей в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 05.12.2023 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за синтез новых координационных соединений лантаноидов и установление взаимосвязи их строения, надмолекулярной организации в пленках и проявляемых оптических свойств присудить Зиятдиновой Рузанне Мажитовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 17 человек, из них 3 доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Зам. председателя
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

05.12.2023 г.

