

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Целых Любови Олеговны
на тему: «Синтез и исследование ароматических карбоксилатов тербия и
европия для люминесцентной термометрии»
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Рецензируемая диссертация является современным мультидисциплинарным исследованием, в фундаменте которого лежат разработка методов синтеза, получение и характеристика комплексов люминесцентных координационных соединений тербия и европия на основе ароматических карбоксилатных лигандов с целью получения люминофоров, проявляющих температурную зависимость параметров эмиссии и потенциально пригодных для использования в люминесцентной термометрии в широком интервале температур от 0°С до 400 °С.

Актуальность выбранной темы диссертационного исследования определяется востребованностью методов бесконтактного измерения температуры в самых разнообразных областях науки и технологий таких, например, как изучение термодинамики физиологических процессов на клеточном уровне в биологии и экспериментальной медицине, контроль параметров технологических процессов в агрессивных средах и труднодоступных местах промышленного оборудования. Именно в этих направлениях люминесцентная термометрия по праву играет ведущую роль, а координационные соединения лантанидов, в силу особенностей их фотофизических характеристик, представляются наиболее перспективными люминофорами для создания материалов и устройств, способных решать задачу бесконтактного измерения температуры. Однако решение этой задачи с заданной точностью в определённых интервалах изменения температуры требует тонкой настройки температурной чувствительности параметров эмиссии что, в свою очередь, связано с определением взаимосвязи состав/структура-свойство и разработкой

подходов к синтезу целевых соединений, чему и посвящена основная часть диссертационного исследования.

Научная новизна представляемой к защите работы определяется:

- разработкой методов синтеза и получением набора новых гомо- и гетеролигандных комплексов европия и тербия и их твердых растворов на основе производных бензойной кислоты и фенантролина в качестве гетеролиганда,
- обнаружением процессов обратимой (ниже 80°C) и необратимой (выше 80°C) дегидратации водных суспензий бензоатов тербия и европия и их твердых растворов, которые ведут к существенным вариациям эмиссии и открывают путь к созданию обратимых и необратимых люминесцентных термометров с высокими значениями чувствительности,
- выявлением механизма влияния положения гидроксильной группы в замещенных бензоатах на температурную чувствительность их люминесценции,
- установлением существенных различий в фотофизических характеристиках индивидуальных порошков комплексов тербия и европия и композитов на их основе, полученных при внедрении порошков в полимерные матрицы различной природы.

Диссертация содержит – Введение, Обзор литературы, Экспериментальную часть, Обсуждение результатов, Заключение, Список литературы и Приложения.

В Обзоре литературы подробно рассмотрены ключевые аспекты химии карбоксилатов лантанидов, включая получение металлоорганических каркасов и координационных полимеров. Значительное внимание уделено синтезу гетерометаллических комплексов, а также твердым растворам, образующимся в результате изоморфного замещения ионов лантанидов в кристаллической структуре. В этой главе также кратко охарактеризованы фундаментальные основы люминесценции координационных соединений лантанидов и значительно более подробно проанализированы имеющиеся к настоящему

времени данные по температурной зависимости параметров их люминесценции и информация о способах измерения температурного отклика эмиссии. В обзор литературы включен раздел по композиционным материалам, содержащим комплексы лантанидов, поскольку прикладные аспекты диссертационной работы предполагают получение стабильных и биосовместимых температурных сенсоров, что требует применения подходов, связанных с модификацией не только фотофизических, но и физико-химических характеристик термочувствительных эмиттеров. Анализ литературных данных включает, как классические, так и современные публикации по теме проекта и позволяет обоснованно сформулировать цели и задачи диссертационного исследования.

Для характеристики химических соединений и композитов был использован широкий спектр современных методов физико-химического анализа (РСА, РФА, спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия в том числе вариант с индуктивно связанной плазмой, термогравиметрический анализ, электронная, оптическая и атомно-силовая микроскопии), что позволило однозначно определить состав, структуру и морфологию полученных объектов. Также был получен полный набор фотофизических характеристик этих люминофоров и проанализированы их температурные зависимости с целью определения параметров оптимальных для температурного сенсинга в заданных температурных интервалах. При этом были использованы как современные коммерческие спектрометры, так и самодельные установки, созданные в исследовательской группе руководителя диссертанта. Последние позволили выполнить эксперименты, проведение которых невозможно с помощью стандартного лабораторного оборудования, что существенно повышает ценность полученных результатов.

В ходе выполнения работ по проекту диссертантом были синтезированы и охарактеризованы комплексы европия и тербия с гидроксibenзоатами, содержащими ОН группу в различных положениях ароматического кольца, и получены гетерометаллические (Eu/Tb) твердые растворы этих соединений

различного состава. Было установлено, что в гетерометаллических системах с 2- и 3-гидроксibenзойными кислотами происходит изоморфное замещение ионов европия на тербий в исходной кристаллической решетке вплоть до содержания тербия 90 мольных %, тогда как в твердых растворах комплексов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты это происходит в решетке, соответствующей тербиевому комплексу. Было показано, что состав гетерометаллических фаз, получаемых в термодинамических и кинетических условиях, существенно различается, что является важным фактором, определяющим их фотофизические свойства.

Исследование фотофизики комплексов и их твердых растворов показало, что в таких системах ключевую роль играют процессы передачи энергии от тербиевых хромофоров к европиевым, имеющие, во-первых нелинейный характер в зависимости от состава твердых растворов и, во-вторых, существенно отличающийся для систем на основе 2-, 3- и 4-гидроксibenзоатов. Кроме чисто академического значения обнаруженного механизма передачи возбуждения и влияния на него тушения эмиссии европия ОН заместителями, этот результат важен и с точки зрения тонкой настройки таких параметров люминесценции как цветовые характеристики эмиссии, времена жизни возбужденного состояния и температурная зависимость соотношения интенсивности эмиссии двух хромофоров (LIR), причем на последнем эффекте может быть построена термометрия в интервале 25-100°C. В попытке протестировать работоспособность люминесцентной термометрии на основе смесей монометаллических комплексов, в которых отсутствуют процессы передачи энергии (сенсibilизации), в работе была изучена фотофизика композитных систем, содержащих гетеролигандные комплексы тербия и европия в полимерных матрицах различной природы. Показано, что для высокотемпературных измерений наиболее пригодна полистирольная матрица, температурная чувствительность в гетерометаллической системе определяется различной скоростью термического тушения независимых

люминесцентных центров, а параметр $LIR = I(545 \text{ нм})/I(612 \text{ нм})$ при повышении температуры изменяется от 2.2 %/°C до 0 %/°C.

Как академический, так и практический интерес представляет выполненное автором сравнение «термометров» на основе твердых растворов и механических смесей комплексов, которое было проделано с использованием аналитической модели, учитывающей механизмы температурной чувствительности в этих системах, и прямого экспериментального тестирования. При этом, наблюдаемые изменения фотофизических параметров проверялись измерением температурно-зависимых рентгенограмм образцов и термогравиметрией, что позволяет корректно интерпретировать полученные данные. Было показано, что температурная чувствительность смесей превышает значения этого параметра для твердых растворов.

Для расширения температурного интервала работы термометров на основе смесей монометаллических комплексов были синтезированы композитные материалы с использованием термостабильных полиакрилатных матриц. Было показано, что в температурном интервале вплоть до 180°C эти термометрические системы сохраняют обратимость и приемлемую температурную чувствительность и пригодны для практического использования, тогда как при более высоких температурах наблюдается деградация комплексов. Поэтому сдвиг в область высоких температур был сделан с помощью использования термически стабильных металлоорганических каркасов (МОК) на основе безводных тетракарбоксилатов европия и тербия внедренных в матрицу термостойкого сополиимида P84, причем для получения прозрачного материала была использована технология послойного осаждения компонентов с помощью спинкоутера. Были экспериментально исследованы люминесцентные характеристики МОК и композитов, в том числе температурная зависимость времен жизни эмиссии (τ) и показаны: удовлетворительная чувствительность τ (порядка 1%/°C) и обратимость показаний в нескольких циклах нагрева до 400 °C, что открывает возможность практического использования таких

композитов в высокотемпературной термометрии. Полученные экспериментальные результаты были также описаны теоретически с использованием модели больцмановского перераспределения заселенности возбуждённых состояний.

Важным и интересным разделом диссертации является изучение процессов дегидратации\гидратации и фазовых переходов в твердых растворах бензоатов европия/тербия. С помощью ТГА, в системах содержащих разные составы лантанидов, были изучены процессы связанные с дегидратацией образцов (25-100 °C) и последующим их разложением при температурах выше 400 °C. Было показано, что в водных дисперсиях в интервале 25-100 °C дегидратация твердых растворов является обратимым процессом, в результате которого для образца $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ в очень узком интервале температур наблюдаются необычно высокие значения температурной чувствительности $\text{Sr} = 51\%/^{\circ}\text{C}$ при 63 °C! Однако, процессы гидратации/дегидратации в шкале LIR характеризуются выраженным гистерезисом, что делает их практическое применение сомнительным, хотя не исключено, что сам подход вкупе с поиском оптимальных составов твердых растворов может дать положительный результат. Необратимость процесса дегидратации этих образцов на воздухе при температурах выше 80°C позволяет использовать их в качестве индикаторов перегрева для такого температурного порога.

Автором также было найдено, что безводные бензоаты составов $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3$ могут применяться в качестве обратимых люминесцентных высокотемпературных термометров (250-400 °C) с вполне приемлемой температурной чувствительностью ($\text{Sr} = 1.3\text{--}1.6\%/^{\circ}\text{C}$). Анализ энергетических диаграмм переходов в этих твердых растворах показал, что в основе температурной чувствительности эти систем в области 250-400 °C лежат процессы переноса энергии от ионов металла к лиганду ($\text{Tb} \rightarrow \text{bz}$ и $\text{Eu} \rightarrow \text{bz}$).

Подводя итог можно сказать, что в рецензируемой работе предложены, экспериментально обоснованы и теоретически проанализированы несколько новых подходов к созданию термометрических систем на основе комплексных

соединений Tb и Eu. Экспериментальные результаты получены с помощью современных приборов и методик, а сделанные на их основе выводы не вызывают сомнений. Подавляющее большинство результатов диссертационного исследования опубликовано в журналах высокого уровня и апробировано на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Вместе с тем, по тексту диссертации можно сделать следующие замечания.

1. На некоторых рисунках приведены кривые аппроксимации экспериментальных данных, например, рисунки 73,б; 94; 95; 109,а; 110; 116,а; 129; 133, без указания используемых при этом уравнений и соответствующих параметров этих уравнений, что особенно важно для тех зависимостей, которые можно было бы использовать в качестве градуировок LIR по температуре.
2. Автор считает, разработка необратимых термометров может играть важную роль для биомедицины (стр. 167) и это утверждение без указания конкретных областей применения выглядит сомнительно.
3. Логично было бы видеть согласованность по пунктам «Положений, выносимых на защиту» и «Выводов», как мне кажется, последние должны свидетельствовать об обоснованности первых.
4. Кроме того, в «Выводах» следовало бы четко разделить полученные результаты и сделанные на их основе выводы, которые являются следствием анализа результатов.
5. Раздел «Биомедицинские приложения и клеточные исследования» выглядит совершенно излишним в этой работе. Во-первых, проведенные эксперименты очень поверхностны и не дают основания считать, что какие-либо полученные термометрические системы могут быть использованы в биомедицинских исследованиях и вызывают вопросы, на которые у автора вряд ли есть ответы. Во-вторых, и без этого раздела диссертация является вполне самостоятельным, логичным и законченным исследованием, не требующим такого «дополнения».

Недаром результаты этого раздела вообще не упомянуты в «Заключении» и «Выводах».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Целых Любовь Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Профессор кафедры Общей и неорганической химии, Института Химии
«Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
университет»»

ТУНИК Сергей Павлович

подпись

15.08.2026