

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации 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**

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений и обусловлена возрастающим интересом к созданию новых функциональных материалов для бесконтактного измерения температуры. Люминесцентная термометрия представляет собой перспективную альтернативу традиционным контактными методам, особенно в тех случаях, когда непосредственный контакт с объектом затруднен или невозможен. В этой связи особый интерес представляют координационные соединения лантанидов, характеризующиеся узкими полосами люминесценции, большими временами жизни возбужденных состояний и высокой чувствительностью фотофизических характеристик к изменению локального окружения. Вместе с тем практическое применение таких систем требует целенаправленного управления их температурным откликом, рабочим диапазоном, чувствительностью и обратимостью. Поэтому проведенное Целых Л.О. систематическое исследование взаимосвязи состава, строения и люминесцентных свойств координационных соединений тербия и европия, а также разработка на их основе материалов с различными механизмами температурного отклика **являются актуальными** как с точки зрения фундаментальной координационной химии, так и для развития люминесцентных методов измерения температуры.

Научная новизна работы заключается в разработке и реализации новых подходов к получению ароматических карбоксилатов тербия и европия и материалов на их основе, а также в установлении взаимосвязей между их составом, строением, термическим поведением и температурно-зависимыми люминесцентными свойствами.

В ходе работы соискатель:

- получил новые координационные соединения тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой и серии новых биметаллических твёрдых растворов с анионами ароматических кислот (бензойной, 3- и 4-гидроксibenзойной), а также разнолигандных бензоатов тербия-европия с фенантролином;
- исследовал особенности образования координационных полимеров $\text{KTb}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KTb}(\text{btec})$ и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$, определил их кристаллическую структуру и зависимость их люминесцентных свойств от температуры;
- обнаружил обратимый фазовый переход в безводных бензоатах лантанидов, на основе чего разработал высокотемпературный люминесцентный термометр до 350 °С, характеризующийся высокой воспроизводимостью;
- установил, что суспензия в воде бензоатов лантанидов, в том числе в виде твёрдого раствора Tb-Eu, демонстрирует обратимую дегидратацию при нагреве до 80 °С и необратимую – выше 80 °С, тогда как в сухом состоянии дегидратация всегда необратима. На основе этого эффекта разработал подход к созданию обратимых и необратимых люминесцентных термометров, обеспечивающий рекордно высокие значения чувствительности (>50 %/°С).

Считаю, что положения, выносимые на защиту, являются **обоснованными и подтверждены** значительным объемом экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Выводы о составе, строении и фазовых переходах синтезированных соединений основаны на результатах рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, а особенности их термического поведения и устойчивости установлены методами термического анализа. Фотофизические свойства соединений исследованы с применением стационарной и времяразрешенной люминесцентной спектроскопии. Закономерности температурного отклика подтверждены сериями измерений в широких температурных диапазонах от 25 до 400 °С и сопоставлением характеристик различных по составу и

строению систем. Полученные экспериментальные результаты согласуются между собой и позволяют проследить взаимосвязь состава и строения координационных соединений тербия и европия с механизмами изменения их люминесцентных характеристик при изменении температуры. Совокупность представленных данных обеспечивает достаточную степень обоснованности сформулированных автором положений, выносимых на защиту, а также выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Результаты работы Любови Олеговны Целых приведены в классической форме. На 211 страницах представлено введение, обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов. В завершении сформулировано заключение и выводы. В списке литературы приведены 204 ссылки. Часть экспериментальных данных вынесена в приложение.

В подробном **литературном обзоре** автор рассматривает особенности координационной химии и люминесцентных свойств соединений лантанидов, прежде всего ароматических карбоксилатов тербия и европия. Проанализированы основные типы их структур, включая координационные полимеры и металл-органические каркасы, а также особенности образования твёрдых растворов. Рассмотрены механизмы сенсibilизации ионной люминесценции лантанидов, процессы переноса энергии лиганд–лантанид и лантанид–лантанид и основные каналы безызлучательной релаксации. Особое внимание уделено гетерометаллическим системам Tb^{3+}/Eu^{3+} и их применению в ратиометрической люминесцентной термометрии. Проведённый анализ литературных данных позволил автору обосновать выбор объектов исследования и сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

В **экспериментальной части** приведены общие данные о методах синтеза, перечислены реактивы, методы анализа и аппаратура.

В разделе **обсуждение результатов** диссертант последовательно рассматривает полученные серии координационных соединений тербия и

европия и материалы на их основе с точки зрения взаимосвязи их состава, строения, термического поведения и температурно-зависимых люминесцентных свойств. Проведено теоретическое и экспериментальное сопоставление биметаллических твёрдых растворов Tb–Eu и смесей монометаллических комплексов как двух подходов к созданию ратиометрических люминесцентных термометров. Отдельное внимание уделено получению полимерных композитов на основе исследованных координационных соединений и сохранению их температурно-зависимых люминесцентных характеристик при введении в полимерную матрицу.

На основе всего рассмотренного материала Любовь Олеговна Целых делает обладающие несомненной **новизной** обоснованные выводы.

В то же время, настоящая работа, как любая большая научная работа, вызывает некоторые **вопросы**:

1) Если перенос энергии с тербия на европий такой эффективный, то квантовый выход биметаллического твёрдого раствора должен быть меньше, чем у монометаллического комплекса тербия, а в диссертации, например, на странице 118 квантовый выход Tb(bz)₃Phen равен 17 %, а для биметаллического твёрдого раствора Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)₃Phen 50%.

2) Интересно было бы пересчитать эффективность тушения -ОН группами в зависимости от расстояния -ОН группы до иона лантанида, чтобы можно было предполагать, как модифицировать лиганды. Как повлияет на люминесцентные свойства и чувствительность, например, введение двух -ОН групп в лиганд?

3) С чем связан гистерезис температурной зависимости LIR в бензоатах (рис. 116а), зависит ли гистерезис от того, как координированы молекулы воды, воспроизведётся ли гистерезис для любых других гидратов, исчезнет ли гистерезис если увеличить время выдерживания при каждой температуре?

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 физико-математических наук,
Доцент кафедры квантовой электроники физического факультета МГУ имени
М.В. Ломоносова,

ШИРШИН Евгений Александрович

подпись

26.08.2026