

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

Диссертационная работа Целых Л.О. посвящена актуальной проблеме современной неорганической химии и материаловедения – разработке новых высокочувствительных материалов для бесконтактного измерения температуры. Люминесцентная термометрия, основанная на температурно-зависимых характеристиках излучения, является одним из наиболее перспективных подходов для решения задач локального температурного контроля в агрессивных средах, микрообъемах и при наличии сильных электромагнитных полей. Координационные соединения лантанидов, в частности, ароматические карбоксилаты тербия и европия, весьма перспективны для создания таких материалов благодаря узким эмиссионным полосам, яркой люминесценции и высокой химической стабильности. Однако, несмотря на значительный интерес к данной области, создание материалов, сочетающих высокую температурную чувствительность, широкий рабочий диапазон (включая высокотемпературную область до 400 °С) и воспроизводимость отклика, остается сложной и до конца не решенной задачей. Диссертация Целых Л.О. направлена на систематическое решение этой проблемы через дизайн и исследование новых координационных соединений, их гетерометаллических твердых растворов и композитных материалов, что определяет ее несомненную **актуальность**.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Автором впервые получен и структурно охарактеризован ряд новых координационных соединений тербия и европия, включая координационные полимеры с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой и серии смешаннометаллических соединений (биметаллических твердых растворов) с различными

гидроксibenзоатными и бензоатными лигандами. Ключевым результатом является обнаружение и использование новых механизмов для управления температурной чувствительностью люминесценции. В частности, впервые показана возможность создания высокочувствительных термометров на основе обратимого фазового перехода в безводных бензоатах тербия-европия при, что открывает новое направление в люминесцентной термометрии. Также впервые предложена и экспериментально подтверждена концепция существенного повышения чувствительности за счет использования механической смеси монометаллических координационных соединений вместо смешаннометаллических соединений. Продемонстрирована возможность создания рекордно чувствительных сенсоров перегрева ($> 50\% \cdot K^{-1}$) на основе обратимого/необратимого процесса дегидратации бензоатов лантанидов.

Практическая значимость работы подтверждается предложением новых люминесцентных материалов для термометрии в широком температурном диапазоне (от 25 до 400 °C). Разработанные композитные материалы на основе термостабильных полимеров (включая полиимид P84) и координационных соединений лантанидов могут найти применение в качестве функциональных покрытий, пленок и сенсоров для мониторинга температуры в химических реакторах, микроэлектронике и биомедицинских приложениях. Важным практическим результатом является создание нетоксичных полимерных частиц, способных проникать в живые клетки, что демонстрирует потенциал разработанных материалов для биовизуализации и внутриклеточной термометрии.

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексным использованием современных физико-химических методов исследования: монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции (включая температурно-зависимую), термогравиметрического анализа в сочетании с масс-спектрометрией и ДСК, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, МАЛДИ-масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии,

люминесцентной спектроскопии (включая температурную зависимость спектров и измерение времен жизни, квантовых выходов фотолюминесценции). Корректность интерпретации экспериментальных данных подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов, согласованностью данных, полученных различными методами. Результаты работы апробированы на международных и российских конференциях, опубликованы в авторитетных международных изданиях.

Автор выносит на защиту ряд положений, которые являются новыми, научно обоснованными и образуют завершенную систему результатов. К **наиболее значимым результатам** можно отнести:

- установление закономерностей селективного образования координационных полимеров тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой путем варьирования условий реакции; показано, что структура конечных продуктов определяется соотношением реагентов, стехиометрией и порядком смешения, что является важным вкладом в препаративную химию координационных полимеров;

- впервые обнаруженный обратимый фазовый переход в безводных бензоатах тербия-европия при 269 °С, подтвержденный комплексом методов (температурно-зависимая дифракция, ДСК, люминесцентная спектроскопия); этот результат имеет фундаментальное значение для понимания термического поведения карбоксилатов лантаноидов и открывает новый подход к созданию высокочувствительных термометров для высокотемпературного диапазона;

- разработка теоретической модели и ее экспериментальное подтверждение, демонстрирующее, что температурная чувствительность смесей монометаллических координационных соединений систематически превышает чувствительность биметаллических твердых растворов с тем же составом; этот вывод является принципиально важным для разработки люминесцентных термометров;

– создание на основе гидратированных бензоатов тербия-европия «Eu_{0.03}Tb_{0.97}(bz)₃(H₂O)₂» рекордно чувствительного люминесцентного сенсора перегрева (>50%·K⁻¹), работающего по механизму необратимой дегидратации; показана возможность его регенерации и использования в виде нетоксичных полимерных частиц для клеточных исследований.

Автореферат и публикации в рецензируемых изданиях достаточно полно отражают содержание диссертации.

По содержанию диссертационной работы имеется ряд **замечаний**:

1. Основными объектами исследования в работе являются молекулярные комплексы и координационные полимеры лантаноидов – это индивидуальные соединения, пусть и с переменным составом по соотношению металлов. Для синтетической работы важным является химический состав и структура соединений, однако в диссертации нет данных элементного анализа, позволяющих подтвердить приведенные молекулярные формулы. Соотношение металлов определено только методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), который является полуколичественным методом, более точные данные мог бы дать, например, метод атомно-эмиссионной спектроскопии.

2. Структура некоторых соединений описана недостаточно подробно. В частности, для координационных полимеров с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой, приведен только рисунок упаковки, особенности структуры из которого сложно уяснить. Возможно, по этой причине в диссертации формулы координационных соединений записаны без разделения на внешнюю и внутреннюю сферу.

3. Методики синтеза, приведенные в экспериментальной части, являются общими, в них нет количеств реагентов, объема растворителей и других деталей, позволяющих воспроизвести методику.

4. На С. 87 описаны 2-гидроксibenзоатов тербия-европия, для них монокристаллы получены не были, но методом порошковой дифракции была показана их изоструктурность известному соединению

$\{[Eu(H_2sal)(Hsal)(sal)] \cdot H_2O\}_n$. Напротив, для 3- и 4-гидроксibenзоатов тербия-европия были получены монокристаллы и установлена структура, которая, как оказалось, была аналогична известным монометаллическими соединениям тербия и европия. Вместе с тем, в этом случае данные порошковой дифракции не приведены, хотя и обсуждаются несколькими абзацами ниже, причем для 4-гидроксibenзоата делается вывод «о формировании новой кристаллической модификации» (С. 90). Неясно, как это соотносится с утверждением (С. 88): « $[Eu_xTb_{1-x}(4-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 10H_2O$ изоструктурен $[Tb(4-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 10H_2O$ [184]».

5. На рис. 52 показаны кристаллические структуры смешаннометаллических 3- и 4-гидроксibenзоатов тербия-европия. В подписях атомов для первого указан только тербий, для второго – только европий. Поскольку заселенности позиций из данных РСА надежно не устанавливаются, следовало атомы подписать в общем виде – Ln.

6. На С. 100 указано, что «твёрдые растворы 2-, 3- и 4-гидроксibenзоатов Tb-Eu демонстрируют выраженную зависимость люминесцентных свойств от состава и природы лиганда», однако в Таблице 6 приведены характеристики люминесцентных термометров только для 3- и 4-гидроксibenзоатов. Что можно сказать об этих свойствах для 2-гидроксibenзоатов? Для сравнения в Таблице 6 также можно было бы привести примеры координационных соединений лантаноидов с лучшими из известных характеристиками.

7. Также на С. 100 сказано: «максимальные значения чувствительности достигают 4 %/°C для системы $Eu_{0.2}Tb_{0.8}(3-hbz)_3(H_2O)_4$ при 373 K». Вместе с тем, в Таблице 6 для этого соединения указана величина $S_{a\max}$ 1.1 %/°C.

8. На С. 155 обсуждается обратимая дегидратация « $Eu_{0.03}Tb_{0.97}(bz)_3(H_2O)_2$ » и указано, что «после охлаждения порошок снова превращался в гидратированный бензоат». На основе данных порошковой дифракции делается вывод об образовании гидратированной формы.

Контролировалось ли изменение массы образца? Это позволило бы подтвердить гидратацию, ведь изменения в дифракционной картине при изменении температуры не обязательно связаны только координацией молекул воды, возможны другие структурные переходы.

9. В разделе 4.2 было показано, что температурная чувствительность люминесценции механической смеси монометаллических соединений европия(III) и тербия(III) превышает таковую для биметаллического твердого раствора того же состава. Вместе с тем, в разделе 4.3.2 исследуется температурная зависимость люминесценции композитных материалов, содержащих координационные соединения только одного металла – либо европия «КЕу(btec)(H₂O)», либо тербия «КТб(btec)». При этом указывается ограничение такого подхода, но не ясно, почему в этом случае не были исследованы смеси соединений или их твердые растворы.

10. При исследовании композитных материалов на основе механической смеси бензоатов европия и тербия для подтверждения сохранения индивидуальности компонентов используется ИК-спектроскопия (С. 116). Вместе с тем, очень информативными были бы микрофотографии с картированием по элементам Еу и Тб, которые отразили бы локализацию металлов в отдельных частицах.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, не ставят под сомнение выводы и положения, выносимые на защиту. 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, доцент
главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических
координационных полимеров
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук

Потапов Андрей Сергеевич

28.08.2026 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Лаборатория металл-органических
координационных полимеров
Тел.: 7(383)330-94-90; e-mail: niic@niic.nsc.ru

Подпись сотрудника
ИНХ СО РАН А.С. Потапова удостоверяю:
ученый секретарь, д.х.н.

О.А. Герасько