

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.479.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15 февраля 2024 г. № 23

О присуждении Василюк Кристине Сергеевне, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Генерация электронно-возбужденных состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} в реакциях с участием алюминийалкилов и сольватированного электрона» по научной специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 23 ноября 2023 года (протокол № 19) диссертационным советом 24.2.479.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ № 519/нк от 24 марта 2023 г.

Соискатель Василюк Кристина Сергеевна, 04 июля 1993 года рождения. В 2016 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии». В 2022 году окончила аспирантуру по очной форме обучения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по направлению

подготовки 04.06.01 Химические науки с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук в 2022 г.

Работает в должности младшего научного сотрудника Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия) Галимов Дим Иршатович, работает старшим научным сотрудником лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Трофимов Алексей Владиславович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией фото- и хемилюминесцентных процессов;

2. Юсупов Азат Равилевич, кандидат физико-математических наук (02.00.04 - Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», директор Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), в своем положительном отзыве, подписанном Мустафиной Асией Рафаэлевной – доктором химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцентом, главным научным сотрудником, заведующим лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», утвержденным директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», член-корреспондентом РАН, доктором физико-математических наук Калачевым Алексеем Алексеевичем, указала, что диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены некоторые актуальные задачи физической химии лантаноидов. По своей научной новизне, практической значимости, объему полученных данных, их достоверности, по количеству и уровню публикаций, диссертация соответствует п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ по теме диссертации, из которых – 6 это научные статьи, в том числе: 1 статья в рецензируемом журнале, рекомендованном перечнем ВАК Российской Федерации, 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и

Scopus; и тезисы 20 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации 5,4 п.л., авторский вклад – 2,9 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Sharipov, G. L. Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, K. S. Vasilyuk, D. I. Galimov, A. M. Abdrakhmanov // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 246. – 118859.

2. Василюк, К. С. Новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе на основе хемилюминесцентной композиции $[\text{EuBr}_2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{AlH-TTF}]$ / К. С. Василюк, С. М. Якупова, Д. Р. Газеева, Д. И. Галимов, Р. Г. Булгаков // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 3. – С. 670-672.

3. Galimov, D. I. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+*} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, K. S. Vasilyuk, R. G. Bulgakov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – V. 397. – 112587.

4. Galimov, D. I. Effect of coordination environment of Eu^{2+} ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds $\text{EuL}_2(\text{THF})_x$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{Ac}, \text{fod}, \text{tmhd}, \text{and acac}; x = 0, 2$) / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, K. S. Vasilyuk, D. Sh. Sabirov, R. G. Bulgakov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – V. 403. – 112839.

5. Гареев, Б. М. Хемилюминесценция ионов лантанидов $\text{Ln}^{(n-1)+}$ при восстановлении Ln^{n+} сольватированным электроном / Б. М. Гареев, К. С. Василюк, Д. И. Галимов, Г. Л. Шарипов, У. М. Джемилев // Доклады Академии наук. – 2020. – Т. 494. – С. 61 - 65.

6. Galimov, D. I. A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium / D. I. Galimov, S. M.

Yakupova, K. S. Vasilyuk, R. G. Bulgakov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – V. 418. – 113430.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) На стр. 56 эффект электронного поглощения триодид-анионов на эмиссию дихлорида европия автор доказывает экспериментально. На самом деле хорошо известный эффект реадсорбции или внутреннего фильтра можно доказать простым сопоставлением спектральных профилей люминесценции и электронного поглощения растворов триодид-анионов. 2) Не очень убедительным является схема превращения на стр. 57, демонстрирующая появление триодид-анионов в смеси дихлорида европия и молекулярного иода. Разве восстановительного потенциала ионов европия (2+) недостаточно для появления иодид-анионов в таких схемах? Может ли окислительный потенциал иода быть одной из причин медленной генерации возбужденного состояния европия (2+)? 3) При обсуждении влияния лигандного окружения ионов европия (3+) на генерацию возбужденного состояния европия (2+) не хватает корреляции с потенциалами восстановления соответствующих комплексов европия, поскольку легкость восстановления соответствующих комплексов должна оказывать влияние на данный процесс. 4) Хотя работа написана грамотно и логично, следовало бы расширить список сокращений и условных обозначений включив в него лиганды fod, tmhd.

2. Официального оппонента, доктора химических наук (02.00.04 - Физическая химия), заместителя директора по науке, заведующего лабораторией фото- и хемилюминесцентных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук Трофимова Алексея Владиславовича. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) Следует отметить, что образование сольватированного электрона в работе доказано

косвенными методами, однако в литературе известны способы прямой идентификации. 2) Проверялись ли использованные в работе $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на присутствие примесей Eu^{2+} и Sm^{2+} соответственно? Ведь даже следовые количества этих ионов могут обеспечивать металлцентрированную люминесценцию. 3) Для использования сонохимического метода генерации восстановленных форм ионов металлов в электронно-возбужденном состоянии в синтетических целях необходимо иметь возможность оценивать концентрацию соответствующих частиц в растворе. Есть ли возможность оценить эти значения? 4) Каким образом двухвалентный ион европия влияет на механизм окисления алюминийалкилов? Как доказывали, что он является акцептором энергии? 5) Какова минимальная концентрация ионов двухвалентного европия, при которой можно зарегистрировать хемилюминесценцию? 6) Чем обусловлен перегиб на калибровочных кривых на Рис. 45-47? Можно ли утверждать о наличии двух линейных участков? 7) При изучении влияния экспериментальных условий на параметры хемилюминесценции, возникающей при окислении алюминийалкилов молекулярным кислородом в присутствии соединений европия, используются интенсивность и светосумма. Зачем нужен последний параметр, и как он определяется? 8) Правильнее писать «Обзор литературы», чем «Литературный обзор».

3. Официального оппонента, кандидата физико-математических наук (02.00.04 - Физическая химия), директора Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» Юсупова Азата Равилевича. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) Кривые 4 на рисунках 23 и 24 никак в тексте не обсуждаются; на рисунке 49 присутствуют английские обозначения; на стр. 75 – пропущено слово «теории» (методом теории функционала плотности); на рисунке 36 обсуждается влияние природы исходного соединения европия на коэффициент усиления ХЛ, в тексте указано,

что «...наибольшую эффективность усиления свечения. 2) На рисунках 45-47 наблюдается отклонение от линейной зависимости (которое далее также линейно), но в работе данная зависимость никак не объясняется. 3) На рисунках представлены уравнения зависимостей интенсивности и светосуммы ХЛ. Неясно, к какой именно кривой они относятся. Также эти уравнения зависимостей никак не обсуждаются в тексте. 4) На рисунке 39 показана температурная зависимость интенсивности ХЛ при окислении ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в ТГФ в присутствии $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале от 283 до 324.5 К. Требуется пояснить характер изменения зависимости интенсивности ХЛ (в интервале от 283 до 308 – пологое, далее резкое увеличение). 5) Почему при превышении отметки температур (324,5 и 328 К) интенсивность, представленная на рисунке 40, начинает снижаться. 6) Вызывает сомнение чувствительность представленных результатов в 0,18 ppm по кислороду. Из текста следует, что это оценочное значение по содержанию в шприце газа-аналита. Но сам способ введения газа, таким образом, не является с экспериментальной точки зрения правильным. В работе не используется датчик кислорода позволяющий определить такое малое значение для сравнения экспериментальных данных и определить начальную концентрацию кислорода в экспериментальной установке. По графикам несмотря на то, что автором отмечается момент ввода пробы, изменения тоже незначительны. Какова погрешность оценки кислорода в газе-аналите или той пробы, которая вводится в экспериментальную установку? 7) Из работы не совсем понятно, чем обусловлен выбор европия, самария, тулия и иттербия для изучения их сонохимического восстановления сольватированным электроном. Почему не рассматривались другие ионы лантанидов? 8) Автор утверждает, что тушение сонохемилюминесценции добавкой серной кислоты обусловлено реакцией: $\text{H}^+ + e_s = \text{H}$. Может ли тушение быть вызвано образованием в реакционном растворе малорастворимых сульфатов европия или самария?

4. Доктора химических наук (02.00.04 - Физическая химия), профессора кафедры физической и органической химии Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Борисова Ивана Михайловича. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания: 1) Каким образом схема 2 на стр. 13 объясняет нулевой (EuI_2) и второй порядок (EuCl_2 и EuBr_2) кинетических кривых спада хемиллюминесценции на рис. 4 на стр. 14 автореферата? 2) Почему энергия Гиббса имеет размерность в вольтах ($\Delta G = -0,95 \text{ В}$, стр. 10 автореферата), а не в джоулях? 3) Интересно знать, каков минимум энергии ультразвука, вызывающий хемиллюминесценцию в изученных системах?

5. Доктора химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессора, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Бочкарева Михаила Николаевича и кандидата химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – Физическая химия), старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Ильичева Василия Александровича. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания: 1) При объяснении отсутствия ХЛ в системах, содержащих хлориды иттербия и тулия, диссертант указывает на эндотермический характер переноса электрона с заселением $5d^1$ уровней. Вместе с тем, указанные в этом же абзаце значения ΔG (неясно для какого процесса) положительны для всех ионов – самария и европия, где присутствует ХЛ, а также иттербия и тулия, где ХЛ нет. Не может ли это различие объясняться образованием возбужденных состояний двухвалентных ионов, которые в случае иттербия и тулия нелюминесцентны и релаксируют бузызлучательно? Кроме того, вызывает вопрос оценка энергий $5d^1$ возбужденных состояний двухвалентных ионов лантаноидов. Диссертанту следовало указать каким образом получены приведенных числовые значения для каждого иона. 2) Вызывает удивление тот факт, что диссертанту не удалось

зарегистрировать фотолюминесценцию дийодида европия в растворе тетрагидрофурана. Хорошо известно, что это соединение интенсивно люминесцирует в растворах эфиров (в том числе в тетрагидрофуране) при их приготовлении в анаэробных условиях. Приводимое объяснение – внутренний фильтр образующихся молекул йода выглядит вторичным. Более вероятной причиной представляется быстрое окисление дийодида европия кислородом воздуха с образованием молекулярного йода и иодид-оксида европия(III).

6. Кандидата физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), доцента отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Валиева Дамира Талгатовича. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания: 1) Из автореферата не совсем понятно, в чем особенность новых подходов к химической генерации возбужденных ионов двухвалентных лантанидов? 2) Чем руководствовался автор, выбирая в качестве частоты ультразвука 26 кГц, проводились ли исследования на других частотах? 3) На рис. 9 неверно указаны единицы измерения длины волны. 4) Вызывает вопрос, почему автор прибегает к использованию разной терминологии как светосуммы, так квантового выхода для исследуемых соединений? 5) В предложенной схеме генерации СХЛ сделано предположение о том, что часть двухвалентных ионов европия и самария образуется в электронно-возбужденном состоянии, однако было бы информации или предположений о численных показателях в этой части (в долях или процентах) и способах увеличения доли ионов в электронно-возбужденном состоянии. 6) В качестве рекомендации в главе 3 целесообразно было бы провести теоретическую оценку изменения свободной до выполнения экспериментов. Это позволило бы исключить проведение исследований в растворах солей иттербия и тулия, которые не привели к ожидаемому результату.

7. Кандидата химических наук (02.00.04 - Физическая химия), доцента, доцента кафедры безопасности производства и промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Кострюковой Натальи Викторовны. Отзыв положительный. Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– установлена способность двухвалентных ионов европия и самария выступать в роли эмиттеров сонохемилюминесценции, возникающей при ультразвуковом облучении растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле. Установлен механизм и выявлена ключевая стадия данной сонохемилюминесценции – восстановление ионов трехвалентных лантанидов сольватированным электроном, образующимся при сонолизе этиленгликоля:
$$\text{Ln}^{3+} + e_s \rightarrow * \text{Ln}^{2+};$$

– обнаружена яркая голубая и зеленая хемилюминесценция, наблюдаемая при окислении алюминийгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 (L = Cl, Br, I). Установлены кинетические закономерности и спектральные характеристики хемилюминесценции, в том числе квантовые выходы;

– установлено влияние природы координационного окружения европия, вида алюминийорганического соединения (АОС), природы растворителя (Sol), температуры, концентраций исходных реагентов на спектрально-яркостные характеристики хемилюминесценции в системе « $\text{EuL}_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -АОС-Sol- O_2 » (L = Cl, Br, I, fod и др.; x = 0-6, АОС = Me_3Al , Et_3Al , ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$, ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$; Sol = гексан, бензол, дихлорметан, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран и др.);

– выявлено, что оптимальными по яркостным характеристикам и воспроизводимости результатов измерений являются три хемилюминесцентные композиции с загрузкой кристаллогидрата трихлорида европия, дибромида европия и комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$;

– установлено, что применение двух из трех хемилюминесцентных систем позволяет определять концентрацию кислорода в искусственной смеси «кислород-аргон» в интервале от 0,18 ppm до 44,68 ppm;

– обнаружен батохромный сдвиг в спектрах фотолюминесценции твердых дигалогенидов EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), обусловленный нефелоксетическим эффектом, проявляющимся в увеличении степени ковалентности связи Eu-L в результате поляризации лиганда L , приводящей к снижению энергии излучательного $4f^65d^1$ -уровня в ионе Eu^{2+} .

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

– на примере ионов европия и самария обнаружено новое явление в физической химии редкоземельных элементов – генерация электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов Ln^{n+*} при восстановлении $\text{Ln}^{(n+1)+}$ сольватированным электроном. Хемилюминесценция наблюдается при достаточности энергии экзотермической реакции $\text{Ln}^{(n+1)+} + e_s \rightarrow \text{Ln}^{n+*}$ для возбуждения её эмиттера и может быть использована для разработки новых люминесцентных приложений;

– обнаружена яркая зеленая или голубая хемилюминесценция, видимая невооруженным глазом при дневном свете, эмиттеры которой образуются в ходе окисления диалкилалюминийгидрида кислородом в тетрагидрофуране в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Благодаря высокой чувствительности к кислороду, обнаруженная хемилюминесценция перспективна для создания нового метода измерения кислорода в растворах и газах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– предложен новый способ обнаружения и количественного определения сверхмалых количеств кислорода в инертных газах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты работы подтверждаются их многократной воспроизводимостью, использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, обсуждением на международных и российских научных конференциях, а также публикациями в рецензируемых и авторитетных в области физической химии международных и российских журналах.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач до выполнения экспериментальной части работы, анализа и интерпретации полученных результатов, а также представлении докладов по теме работы на конференциях, написании статей и диссертации. Все выводы основаны на данных, полученных автором лично или при его ключевом участии.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание по поводу того, что в работе не раскрыт физический смысл операции линеаризации спада кинетических кривых хемилюминесценции в координатах «Интенсивность-время» при окислении диизобутилалюминий гидрида кислородом в присутствии добавок дигалогенидов европия EuL_2 .

Соискатель Василюк К.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и пояснила, что анализ и интерпретация эмпирических зависимостей, полученных при линеаризации кинетических кривых хемилюминесценции, не входили в задачи диссертационного исследования и были представлены для наглядной демонстрации того, что добавки диодида европия или молекулярных форм йода в реакционный раствор приводят к изменению формы кинетической кривой и изменению порядка реакции на нулевой, что свидетельствует о значительном влиянии этих добавок на классический механизм окисления алкилгидрида.

На заседании 15.02.2024 г. диссертационный совет принял решение за научное достижение, связанное с разработкой новых методов генерации

излучательных электронно-возбужденных состояний ионов двухвалентных европия и самария, присудить Василюк Кристине Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 15, против – 0.

Председатель

диссертационного совета

Мустафин Ахат Газизьянович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

15 февраля 2024 г.

