


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

член-корр. РАН, доктор физико-математических наук

 А.А. Калачев

«22» 01 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Василюк Кристины Сергеевны
«Генерация электронно-возбужденных состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} в
реакциях с участием алюминийалкилов и сольватированного электрона»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Василюк Кристины Сергеевны посвящена изучению механизмов генерации электронно-возбужденных состояний ионов двухвалентных лантаноидов – европия и самария – в окислительно-восстановительных реакциях с участием алюминийорганических соединений и сольватированного электрона. Исследуемые ионы двухвалентных лантаноидов в настоящее время находят широкое практическое применение в медицине, аналитической химии, при производстве люминофоров и т.д. Прежде всего, это обусловлено высокими спектрально-энергетическими характеристиками ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} . Для активации их люминесценции в основном используются фото-, электро-, радио-, хими-возбуждение. При этом наблюдается фото-, электро-, радио-, хемилюминесценция, соответственно. Среди указанных видов люминесценции для двухвалентных ионов лантаноидов достаточно хорошо изучены, по крайней мере, первые три из них.

Наименее изученной является хемилюминесценция с участием ионов Ln^{2+} , а примеры соногенерируемой люминесценции с образованием Ln^{2+*} вообще отсутствуют. В связи с вышеизложенным, поставленная в диссертации цель – поиск новых маршрутов генерации излучательных электронно-возбужденных состояний ионов двухвалентных лантаноидов с подробным исследованием закономерностей образования Ln^{2+*} – является актуальной.

Оценка структуры и содержания работы

Объем диссертации составляет 98 страниц машинописного текста, включая 50 рисунков, 7 таблиц, 5 схем. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, содержащих литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы (119 наименований).

Введение диссертации содержит обоснование актуальности, формулировки цели и задач исследования, информацию о научной новизне, практической значимости результатов.

Глава 1 представляет собой обзор и анализ литературных данных по теме исследования. Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства соединений двухвалентного европия и самария в растворе, хемилюминесцентные окислительно-восстановительные реакции с образованием соединений и ионов переходных металлов в электронно-возбужденном состоянии, известные люминесцентные методы определения молекулярного кислорода в газах и растворах.

В ***Главе 2*** приведены методики очистки исходных соединений, газов, растворителей, измерений сонохеми-, хеми- и фотолюминесценции с необходимой степенью подробности и описанием используемого оборудования.

В ***Главе 3*** рассмотрены основные результаты исследования. Изучены закономерности сонохимического восстановления соединений Eu^{3+} и Sm^{3+} с генерацией электронно-возбужденных двухвалентных ионов, излучательная дезактивация которых сопровождается свечением. Обнаружена яркая ХЛ при

окислении алюминийалкилов молекулярным кислородом в присутствии дигалогенидов двухвалентного европия, установлен механизм генерации ХЛ. Предложен высокочувствительный метод определения содержания молекулярного кислорода в газах. Представлены результаты экспериментально-теоретического исследования влияния природы аниона на люминесценцию двухвалентного европия.

В *Заключении* сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Область исследования диссертационной работы соответствует пунктам паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 1 – «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»;

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»;

п. 8 – «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Оформление диссертации соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат диссертации выполнен с соблюдением установленных требований, полностью отражает ее содержание, полученные в ней практические и теоретические результаты и выводы.

В работе Василюк К.С. обнаружены три новые хемилюминесцентные реакции, эмиттерами которой являются электронно-возбужденные ионы двухвалентного европия и самария, что свидетельствует о *новизне научного исследования и полученных результатов*.

Достоверность и обоснованность полученных автором результатов исследования не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком методическом уровне, с использованием современных методов физической

химии (хеми-, соно-, фотолюминесценции, методы квантовой химии) и современного спектрального оборудования. Проведена солидная апробация результатов диссертации на многочисленных конференциях различного уровня.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 26 научных трудах, из которых – 6 это научные статьи в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; и 20 – тезисы докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Значимость для соответствующей отрасли науки и производства полученных автором диссертации результатов

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования результаты важны для понимания фундаментальных аспектов химии возбужденных состояний ионов редкоземельных элементов, генерируемых в условиях их редокс превращений.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

В работе разработаны методические подходы к генерации и детектированию хемилюминесценции, а также разработано и оптимизировано устройство для количественного детектирования малых и следовых количеств кислорода.

Замечания по диссертационной работе:

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 системах? 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.

Высказанные замечания и вопросы не имеют принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертация Василюк Кристины Сергеевны на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены некоторые актуальные задачи физической химии лантаноидов по поиску новых подходов к генерации электронно-возбужденных состояний ионов двухвалентных лантаноидов, а также по выявлению закономерностей их образования. Диссертация соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук,

а ее автор Василюк Кристина Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен д.х.н., г.н.с, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Мустафиной А.Р. Диссертация и отзыв на нее обсуждались на семинаре лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Протокол № 1 от 19.01.2024 г.).

Мустафина Асия Рафаэлевна

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Даю согласие на обработку персональных данных.

 Асия Рафаэлевна Мустафина

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Адрес организации: 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

Рабочий телефон: +7 (843) 273-93-65;

Адрес электронной почты: arbuzov@iopc.ru.

