

ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Среди известных хемилюминесцентных реакций особое место занимают окислительно-восстановительные реакции, протекающие с генерацией электронного возбуждения и излучением света ионами металлов Me^{n+*} ($n = 1-3$) при восстановлении ионов $\text{Me}^{(n+1)+}$, находящихся в более высокой степени окисления. Примеры образования возбужденных ионов металлов при переносе электрона от некоего восстановителя на ион $\text{Me}^{(n+1)+}$ предлагались для объяснения хемилюминесценции многих соединений $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, Mn^{2+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , $\text{Ir}(\text{ppy})_3^{3+}$, Cu^+ , Fe^{2+} , Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ и др. Среди них наиболее яркими представителями хемилюминесцентных реагентов являются соединения рутения, марганца и церия, электронно-возбужденные состояния которых генерируются при восстановлении $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, Mn^{3+} и Ce^{4+} , соответственно. Высокая яркость свечения и чувствительность к изменению среды, наряду с очевидными достоинствами метода хемилюминесценции (доступное оборудование, селективность и экспрессный характер) позволили разработать на основе указанных реагентов аналитические подходы к определению большого количества веществ.

Наряду с церием, традиционными эмиттерами хемилюминесценции и усилителями ее свечения являются ионы трехвалентного европия и тербия. К настоящему времени изучены закономерности хемилюминесценции с участием органических, неорганических и металлоорганических соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} . Хемилюминесценция с участием ионов Ln^{2+} исследована в гораздо меньшей степени, а жидкофазная ХЛ с генерацией Ln^{2+*} в электронном акте восстановления вовсе не была известна. Учитывая, что среди лантанидов наиболее высокими восстановительными потенциалами $E^0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ обладают ионы двухвалентного европия (-0.35 В), иттербия (-1.15 В) и самария (-1.55 В), именно для этих ионов можно было ожидать запаса энергии, достаточного для протекания процессов восстановления $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ и заселения излучающих состояний ионов Ln^{2+} в прямом акте восстановления.

На основании вышеизложенного можно заключить, что поставленная в диссертации К.С. Василюк цель - разработка новых методов генерации электронно-возбужденных состояний ионов двухвалентных лантанидов и

применение полученных в работе результатов для создания хемилюминесцентного метода количественного измерения кислорода – является весьма актуальной и интересной.

Диссертационная работа К.С. Василюк имеет классическую **структуру**, состоящую из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 119 наименований. Объем диссертации составляет 98 страниц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования. Отмечено, что основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях. Исследование по данной тематике поддерживалось грантом РФФИ.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования. В частности, приведены сведения о спектрально-люминесцентных свойствах соединений Eu^{2+} и Sm^{2+} , рассмотрены известные примеры химической генерации электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности в прямом акте восстановления, а также представлена информация о люминесцентных методах определения молекулярного кислорода в газах и растворах.

В экспериментальной части приведены сведения об исходных реагентах и методах их очистки. Дано подробное описание используемого в ходе исследования оборудования и методик проведения химических реакций и люминесцентных измерений.

В третьей главе изложены основные результаты работы. В частности, изучены закономерности процесса восстановления ионов европия, самария, иттербия и тулия при сонолизе их растворов, обнаружена и изучена яркая хемилюминесценция при окислении алюминийалкилов кислородом в присутствии ионов двухвалентного европия, а также проведено экспериментально-теоретическое исследование влияния природы координационного окружения на df -люминесценцию дигалогенидов европия в растворе и твердом виде.

В заключении сформулированы и обобщены основные итоги исследования. Выводы в полной мере отражают суть выполненной работы. Все защищаемые научные положения надежно **обоснованы**, экспериментально доказаны и теоретически осмыслены.

Использование современного оборудования и физико-химических методов анализа, а также многократная воспроизводимость результатов

подтверждают **достоверность** полученных экспериментальных данных. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на многочисленных всероссийских и международных конференциях и опубликованы в авторитетных в области физической химии международных и российских журналах. По материалам диссертации опубликовано 26 научных трудов, из которых 6 - научные статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 20 – тезисы докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Соискателем К.С. Василюк при выполнении работы получены результаты, обладающие **научной новизной и теоретической значимостью**, среди которых можно отметить следующие. Обнаружена генерация ионов двухвалентных европия и самария в электронно-возбужденном состоянии при сонолизе растворов $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле. Измерены спектры однопузырьковой сонолюминесценции растворов солей лантанидов и изучены закономерности процесса восстановления Eu^{3+} и Sm^{3+} до двухвалентного состояния сольватированным электроном. Впервые зарегистрирована яркая хемилюминесценция при окислении алюминийгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в присутствии дигалогенидов европия EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Установлено, что эмиттером света является ион двухвалентного европия. Изучены кинетические закономерности, спектральные характеристики свечения и квантовые выходы хемилюминесценции.

Практическая значимость настоящей диссертационной работы заключается в возможности применения полученных результатов для создания устройств обнаружения и измерения ультрамалых количеств кислорода.

Общие впечатления от диссертации положительные. Работа написана хорошим литературным языком и практически свободна от грамматических и стилистических ошибок. Наряду с изложенными достоинствами по представленной диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

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 хемиллюминесценцию?
6. Чем обусловлен перегиб на калибровочных кривых на Рис. 45-47? Можно ли утверждать о наличие двух линейных участков?
7. При изучении влияния экспериментальных условий на параметры хемиллюминесценции, 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».

Сделанные замечания и заданные вопросы не имеют принципиального значения и носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики данного научного исследования.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам: 1 – «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», 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», 8 – «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации, ее научную новизну и практическую значимость.

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости рассмотренная диссертационная работа соответствует требованиям, устанавливаемым п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «Положения о присуждении ученых степеней»,

предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Василиук Кристина Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), заведующий лабораторией фото- и хемиллюминесцентных процессов ИБХФ РАН

22 января 2024 г.

Трофимов Алексей Владиславович

Подпись А.В. Трофимова заверяю

Ученый секретарь ИБХФ РАН

к.б.н.



С.И. Скалацкая

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ИБХФ РАН

Телефон: +7 (495) 9397358

Адрес эл. почты: avt_2003@mail.ru