

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», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4.Физическая химия

Актуальность. Хемилюминесценция (ХЛ) – свечение, возникающее в результате протекания химической реакции, – является одной из самых широко распространенных в природе разновидностей излучения и первым её наблюдателем был первобытный человек. Несмотря на многовековую историю исследований в области ХЛ, это явление продолжает привлекать к себе внимание исследователей всего мира. Прежде всего это связано с широким применением хемилюминесцентных методов в аналитической химии, благодаря исключительно высокой чувствительности и относительной простоте, дешевизне приборов её регистрации. При этом стоит отметить, что квантовые выходы большинства известных хемилюминесцентных реакций довольно низкие. Поэтому для увеличения яркостных характеристик ХЛ используют различные ионы металлов, приводящие к заметному росту интегральной интенсивности ХЛ за счет высоких выходов фотолюминесценции (ФЛ). Одними из таких – известных и распространенных усилителей свечения ХЛ – являются трехвалентные ионы лантанидов в составе органических, неорганических и металлоорганических соединений, для которых детально изучены многие закономерности ХЛ. Хемилюминесценция с участием ионов двухвалентных лантанидов, напротив, изучена в гораздо меньшей степени. Хотя квантовые выходы FLLn(II) зачастую выше, чем для соответствующих трехвалентных ионов лантанидов.

На основании выше изложенного, диссертационная работа Василюк К.С., посвященная выявлению возможностей генерации излучательных электронно-

возбужденных состояний ионов Ln(II) в окислительно-восстановительных хемилюминесцентных реакциях с возможностью применения ХЛ в аналитических целях, является актуальной.

Оценка структуры и содержания работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), заключения, выводов, изложена на 98 страницах, включая 50 рисунков, 7 таблиц и списка литературы, содержащего 119 наименований. По материалам диссертационной работы опубликовано 26 научных работ, в том числе 6 научных статей, включая 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных WoS/Scopus и 1 статья в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

Во *введении* отражена актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов и выводов по работе, представлены сведения о публикациях. Глава I (литературный обзор) комплексах меди

Первая глава посвящена анализу литературных данных, касающихся люминесцентных свойств соединений двухвалентного европия и самария в жидкой фазе. Также в данной главе описаны известные примеры химических реакций с образованием электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности, методы люминесцентного анализа молекулярного кислорода в газах и жидкостях.

Во второй главе описываются объекты исследования, методики очистки исходных соединений, газов, растворителей, использованные в работе методы синтеза и проведения окислительно-восстановительных реакций с участием ионов лантанидов, алюминийалкилов и сольватированного электрона, методы спектрально-люминесцентных измерений.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты работы, приводится их анализ.

Изучены закономерности процесса восстановления ионов европия, самария, иттербия и тулия при сонолизе их растворов. Обнаружена новая сонохемилюминесценция, возникающая при ультразвуковом облучении растворов, содержащих хлориды европия(III) и самария(III), в этиленгликоле в режиме движения одиночного пузырька. Изучены закономерности генерации хемилюминесценции в системе $\text{EuL}_2\text{-AOC-TГФ-O}_2$ ($L = \text{Cl, Br, I}$; $\text{AOC} = \text{Me}_3\text{Al, Et}_3\text{Al, iBu}_3\text{Al, iBu}_2\text{AlH}$), где в качестве исходных соединений европия взяты дигалогениды EuL_2 . Обнаружена яркая и продолжительная хемилюминесценция с высоким квантовым выходом (0,48%). С применением изученных хемилюминесцентных систем, включающих себя соединения как двух-, так и трёхвалентного европия, выявлена возможность определения содержания кислорода в газах от 0,18 ppm до 44,68 ppm. Измеренный предел обнаружения O_2 (0,18 ppm) позволяет охарактеризовать этот подход, как один из самых чувствительных в мире.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование влияния координационного окружения на люминесцентные свойства двухвалентного иона европия. Установлено, что сдвиг полос свечения в красную область в спектрах фотолюминесценции обусловлен увеличением степени ковалентности связи Eu-L , приводящей к уменьшению (в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Изменение координационного окружения иона европия(II) дает возможность регулирования спектральных характеристик его люминесценции и может быть использовано при создании оптических устройств на основе соединений Eu(II) в широком спектральном диапазоне.

Сформулированные **выводы** соответствуют цели и задачам, поставленным в диссертационной работе, и свидетельствуют о том, что цель достигнута, а задачи решены.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Основные научные положения, отмеченные в диссертационной работе и

сформулированные выводы, не вызывают сомнений и являются обоснованными и достоверными, что обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования, а также большим количеством экспериментальных данных. По результатам исследования опубликованы 26 научных работ, одна из которых – статья в рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК, и пять – статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных WoS/Scopus. Наличие 20 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях свидетельствует о хорошей апробации результатов диссертационной работы.

Новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационного исследования были обнаружены и изучены новые хемилюминесцентные реакции, обусловленные образованием и изучением возбуждённых ионов двухвалентных лантанидов. Установлено, что возбужденные ионы Eu(II) и Sm(II) образуются в реакциях сонохимического восстановления ионов Eu(III)/Sm(III) сольватированным электроном или в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от первичного эмиттера ХЛ – возбужденного продукта окисления алюминийалкилов – на ион европия(II).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке сонохимического подхода генерации возбужденных ионов европия(II) и самария(II), а также изучению некоторых закономерностей процесса восстановления Ln(III) до Ln(II) . Зарегистрирована и изучена яркая хемилюминесценция с высокими квантовыми выходами (0,015 – 0,48 %) возникающая при окислении диизобутилалюминий гидрида кислородом в присутствии дигалогенидов европия. Высокая чувствительность обнаруженной хемилюминесцентной системы по отношению к кислороду может позволить использовать данное явление для определения O_2 в газах и растворах. Следует также отметить внушительный объем экспериментальных данных, полученных в работе с применением методов физико-химического анализа, а также разработанные оригинальные методы и установки, позволившие детально исследовать соно-, фото- и хемилюминесценцию.

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».

Диссертация и автореферат написаны хорошим и ясным научным языком. Автореферат достаточно точно и правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

Вместе с тем по диссертации имеются следующие **замечания и пожелания**:

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 ${}^i\text{V}_{\text{u}}\text{AlN}$ 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: $H^+ + e_s = H$. Может ли тушение быть вызвано образованием в реакционном растворе малорастворимых сульфатов европия или самария?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают высокого уровня работы.

Заключение. Таким образом, на основании анализа диссертационного материала считаю, что работа Василюк Кристины Сергеевны «Генерация электронно-возбужденных состояний ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} в реакциях с участием алюминий-алкилов и сольватированного электрона» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Представленная работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к

кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Василиук Кристина Сергеевна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия), директор Института физики, математики, цифровых и нанотехнологий – структурного подразделения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (ИФМЦН БГПУ им. М. Акмуллы)

«30» января 2024 г.

Подпись А. Р. Юсупова заверяю
Ученый секретарь
ИФМЦН БГПУ им. М. Акмуллы



Юсупов Азат Равилевич
Подпись: А. Р. Юсупов
Заверяю: Начальник отдела документационного обслуживания
ФГБНУ ВС-БГПУ им. М. Акмуллы
Г. М. Саитов

Ахтарьянова Гульназ Фанисовна

450077, г. Уфа, ул. Октябрьской революции, 3а

Телефон: +7 (347) 246-89-42

Адрес эл. почты: azat.yusupov@bk.ru