

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по стратегическому развитию
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кубанский государственный университет»
и государственный
Мирошниченкова Валерьевна

№ 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Шишова Александра Сергеевича
Триболюминесцентные и люминесцентные
хемосенсорные свойства β -дикетонатов европия(III) и
тербия(III), представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Физическая природа люминесценции состоит в излучательных переходах электронов атомов или молекул из возбуждённого состояния в основное. При этом причиной первоначального их возбуждения могут служить различные факторы: внешнее излучение, температура, химические реакции и другие виды энергии, приводящие к переходу электронов в возбужденное состояние. В частности, триболюминесценция — это люминесценция, возникающая при растирании, раздавливании или раскалывании кристаллов люминофоров. При этом считается, что триболюминесценция вызывается электрическими разрядами, происходящими между образовавшимися наэлектризованными частями разрушаемого кристалла, и энергия разряда вызывает фотолюминесценцию кристалла люминофора и окружающих кристалл газов (обычно азота воздуха).

Свечение при деструкции кристаллов лантаноидов - триболюминесценция, иначе механолюминесценция, привлекает к себе внимание из-за возможности разработки на их основе приборов контроля за разрушением материалов. Решение этой задачи осложняется недостатком сведений о механизмах физико-химических процессов, имеющих место в системе твердое тело - газ, подвергаемой механическому воздействию. К настоящему времени надежно установлено наличие двух основных компонент в спектрах триболюминесценции кристаллов комплексных соединений лантаноидов: газовой (как правило, свечение азота воздуха) и твердотельной (свечение кристалла комплекса лантаноида), однако детальные механизмы возникновения, возможные вариации спектрального состава этих

компонент, факторы, влияющие на их абсолютную и относительную интенсивность, взаимосвязь между компонентами все еще остаются вопросами, далекими от полного выяснения.

Исследование триболоминесценции актуально как с фундаментальной (проблема превращения механической энергии в световую), так и с практической точек зрения в связи с разработкой оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в узлах критических объектов современной техники. Особый интерес для практического применения также представляет разработка хемосенсорных систем для таких экологически опасных и важных аналитов как аммиак и летучие амины. Все это определяет тематику диссертации Шишова А.С. как актуальную.

Целью диссертационной работы Шишова А.С. является исследование взаимосвязи строения и фотолюминесцентных, триболоминесцентных и люминесцентных хемосенсорных свойств комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с различными β -дикетонами и нейтральными лигандами, выявление детальных механизмов оптических механо- и хемосенсорных эффектов.

Для достижения указанной цели диссертантом рассматриваются вопросы синтеза, изучения строения, фотолюминесцентных, триболоминесцентных, люминесцентных хемосенсорных свойств трис-, тетраakis- β -дикетонатов, а также тройных разнолигандных комплексных соединений тербия(III) и европия(III) с β -дикетонами и нейтральными лигандами. Осуществляется установление влияния структурных факторов на формирование триболоминесцентных свойств в конкретных кристаллах координационных соединениях тербия(III) и европия(III). Проводится детальный анализ кристаллических структур, особенностей упаковки центрo- и нецентросимметричных кристаллов комплексных соединений лантаноидов.

Проводится экспериментальное измерение люминесцентного оптического отклика при взаимодействии комплекса трис-дибензоилметаната европия(III) с газообразными аналитами (аммиак, амины). Выясняется механизм оптического отклика методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной и ИК-спектроскопии, квантово-химического моделирования. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты расширяют теоретические представления:

- о механизме триболоминесценции и о структурных критериях, способствующих формированию триболоминесценции для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений лантаноидов;

- о механизме люминесцентного хемосенсорного отклика при взаимодействии комплекса иона лантаноида(III) и аналита (аммиака и ряда аминов).

Выявлены факторы, способствующие триболоминесценции в лантанидных комплексах: слоистость структуры, наличие зарядонесущих

лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Выявленные факторы важны для поиска триболоминофоров при разработке оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах.

Полученные новые люминесцентные хемосенсоры на основе комплексных соединений европия(III) обладают высокой чувствительностью (до 5 ppbv) и селективностью по аналиту и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

Диссертация построена классическим образом и состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы, списка условных обозначений и сокращений, 5 приложений. Работа изложена на 225 страницах, содержит 17 таблиц, 71 рисунок, 366 библиографических ссылок.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы её цели и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и о публикациях по теме исследования.

Первая глава состоит из шести разделов и представляет собой литературный обзор, в 1.1-1.3 частях которого выявлена актуальность исследования триболоминесценции как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, проведён критический анализ механизмов формирования триболоминесцентных свойств в комплексах ионов лантаноидов(III). В 1.4-1.6 частях литературного обзора рассмотрены механизмы образования люминесцентного хемосенсорного отклика в комплексных соединениях лантаноидов, определена перспектива использования хемосенсоров лантаноидов для мониторинга окружающей среды.

Вторая глава состоит из шести разделов и содержит характеристики использованных реагентов, эмпирические данные по синтезу исследуемых соединений европия(III) и тербия(III), созданию функциональных материалов на их основе, физическим методам исследования соединений и сенсорных материалов, описание экспериментальных приборных комплексов для исследования триболоминесцентных и хемосенсорных свойств соединений и материалов.

Третья глава, состоящая из пяти разделов, содержит результаты исследования триболоминесцентных свойств и особенностей кристаллической структуры центрo- и нецентросимметричных комплексов европия(III) и тербия(III). Диссертантом были выявлены структурные критерии, способствующие формированию триболоминесценции, и описаны основные типы зон деструкции изученных кристаллов комплексных соединений европия(III) и тербия(III).

Четвёртая глава, состоящая из трёх разделов, содержит результаты экспериментального исследования хемосенсорных люминесцентных свойств трис- β -дикетонатов Eu(III) и квантово-химическое моделирование.

Диссертантом был выполнен большой объем работ по синтезу трис-, тетракис- β -дикетонатов, а также тройных разнолигандных комплексных соединений тербия(III) и европия(III) с β -дикетонами и нейтральными лигандами. Для комплексов, обладающих триболоминесценцией, определены кристаллические структуры. Отработаны условия синтеза и кристаллизации, влияющие на интенсивность триболоминесценции полученных кристаллов. Впервые выявлены структурные критерии, способствующие формированию триболоминесценции, для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений лантаноидов. Показано, что важными факторами, способствующими триболоминесценции, являются: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Впервые обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства трис- β -дикетонатов европия(III). Показано, что при воздействии на комплекс иона европия(III) паров аммиака и аминов наблюдается заметное увеличение интенсивности люминесценции. Впервые выявлена селективность эволюции спектров возбуждения фотолюминесценции по отношению к аналиту. Предложен механизм хемосенсорного эффекта, связанный с образованием водородной связи аналит-молекула воды в координационной сфере иона европия(III) и блокированием процесса тушения люминесценции.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях. По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 14 материалов докладов научных конференций.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. На стр. 87 диссертации и далее автором обсуждается введение так называемых «зон деструкции» - пространств в кристалле относительно слабо заселённых элементами структуры. Делается вывод, что «такое пространство можно условно принять за плоскость скола кристалла при разрушении в результате механического воздействия». Проводилось ли экспериментальное подтверждение этому утверждению? Приводилось ли сравнение результатов исследования РСА или ИК спектрального исследования поверхностей сколов кристаллов образцов исследуемых материалов, полученных при разломе?
2. Автор указывает (стр. 98 и далее), что детальный анализ структуры $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]\text{HNEt}_3$ выявил наличие четырёх зон деструкции, что может объяснить тот факт, что на сегодняшний день данный триболоминофор является наиболее перспективным механосенсором для практического использования в ряду лантанидсодержащих комплексов. Желательно

пояснить, как идет разрушение кристаллов при механическом воздействии. Все зоны деструкции участвуют при разрушении кристаллов или нет?

3. Следует дополнительно прояснить, как влияет ширина зон деструкции на энергию механического воздействия при разрушении кристаллов, и как она связана с количественными характеристиками триболюминесценции?

4. При сравнении спектров фото- и триболюминесценции хорошо видно, что последние менее интенсивны и слабее разрешены (наблюдаются заметные следы шумов). Каким образом контролировалось сравнение интенсивностей? Ведь получены эти спектры были при весьма различных условиях (разделы 2.3 и 2.4 диссертации).

5. На рисунках, отражающих строение изучаемых кристаллов (3.11; 3.14 – 3.18) не всегда четко отражены кристаллографические оси, что, естественно, вызывает затруднения при чтении диссертации.

Заданные вопросы и высказанные замечания не носят принципиального характера и не оказывают существенного влияния на ценность полученных результатов, обоснованность сделанных выводов и общую положительную оценку рецензируемой работы, которая представляет собой завершённое разностороннее исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Достоверность результатов работы обеспечивается применением современной аппаратуры, использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, их соответствием литературным данным и теоретическим представлениям, публикацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Научные и практические результаты, достигнутые при выполнении данного исследования, могут быть использованы научными и учебными вузами страны при решении вопросов связанных с люминесценцией лантаноидов, а также при чтении лекций в МГУ, МХТУ, ЮФУ, Казанском и Кубанском государственном университете.

Дополнительно следует отметить, что диссертация Шишова А.С. соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 1 (Экспериментальное определение и расчёт параметров строения молекул и пространственной структуры веществ), 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений) и 10 (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Таким образом, диссертация Шишова А.С. «Триболюминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства β -дикетонатов европия(III) и тербия(III)» по своему объёму, уровню исполнения, новизне и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденное

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842 в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача выявления взаимосвязи строения и люминесцентных, триболоминесцентных и люминесцентных хемосенсорных свойств комплексных соединений европия(III) и тербия(III), а автор диссертации – Шишов Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.


Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии 13 марта 2024 года, протокол № 7.

Волынкин Виталий Анатольевич
кандидат химических наук, 1.4.1. Неорганическая химия, доцент,
заведующий кафедрой общей, неорганической химии
и информационно-вычислительных технологий в химии

Буков Николай Николаевич,
доктор химических наук, 1.4.1. Неорганическая химия, профессор,
профессор кафедры общей, неорганической химии
и информационно-вычислительных технологий в химии

Подписи доцента Волынкина В.А. и профессора Букова Н.Н.  заверяю.

Ученый секретарь
совета университета, к.ф.н., доцент

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет» 
Адрес: 350040, Краснодарский край, город Краснодар, улица Ставропольская,
дом 149.

Тел.: +7(861) 219-95-02

Электронная почта: rector@kubsu.ru

Сайт: <https://www.kubsu.ru>

14.03.2024 г.