

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Шишова Александра Сергеевича** «Триболоминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства β -дикетонатов европия(III) и тербия(III)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Уникальные люминесцентные характеристики лантаноидов определяют интерес к созданию разного рода сенсоров на их основе. Большинство работ в области посвящены фотолюминесценции (ФЛ), однако триболоминесценция (ТБЛ) и хемилюминесценция (ХЛ) тоже весьма востребованы. Описание ТБЛ по сравнению с ФЛ является весьма сложным, поскольку описание процесса перехода механической энергии в световую требует учета большого количества факторов, помимо собственно люминесцентных характеристик (структура, упругие характеристики, электростатика). В случае ХЛ стоит задача создания эффективных люминесцентных сенсоров на различные летучие соединения.

Диссертационная работа А.С. Шишова тематически состоит из двух частей: (1) исследование ТБЛ кристаллических β -дикетонатов Eu(III) и Tb(III) и (2) создание хемилюминесцентных сенсоров на аммиак и амины на основе трис- β -дикетонатов Eu(III). Оба блока задач весьма актуальны. ТБЛ перспективна для создания оптических сенсоров для обнаружения дефектов и повреждений в критических объектах (летательные аппараты дамбы и т. д.). Актуальность создания эффективных и простых в эксплуатации сенсоров на летучие соединения очевидна.

Перед автором была поставлен ряд синтетических и физико-химических задач: (а) синтез, изучение строения, ФЛ, ТБЛ и ХЛ трис- и тетракис- β -дикетонатов, а также тройных разнолигандных комплексных соединений Tb(III) и Eu(III) с β -дикетонами; (б) Установление влияния структурных факторов на формирование ТБЛ свойств в координационных соединениях Tb(III) и Eu(III); (в) измерение люминесцентного оптического отклика при взаимодействии комплекса трис-добензоилметаната Eu(III) – аналит (аммиак, амины) и выявление механизма оптического отклика методами стационарной и времяразрешенной люминесцентной и ИК-спектроскопии и квантовохимического моделирования. С поставленными задачами Александр Сергеевич справился блестяще.

В ходе решения первой группы задач автором выявлены структурные критерии, способствующие формированию ТБЛ для centro- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III). Показано, что важными факторами, способствующими ТБЛ, являются: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Автором предложена простая классификация зон деструкции кристаллов по типу носителей зарядов, отвечающих за генерацию ТБЛ.

В ходе решения задач второй группы обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства трис- β -дикетонатов Eu(III), иммобилизованных на различные носители, при взаимодействии с парами аммиака и аминов. Установлен механизм оптического хемосенсорного отклика.

Гордостью диссертационной работы вне всяких сомнений является люминесцентный хемосенсор для детектирования паров аммиака и аминов с чувствительностью 5 ppbv. Однако возникает естественный вопрос о сравнении чувствительности предложенного автором сенсора с описанными в литературе аналогами. Логическим продолжением этой темы является вопрос о перспективах практического применения таких сенсоров.

Автореферат хорошо структурирован, написан ясно и без ошибок. Его чтение доставляет эстетическое удовольствие. Автору удалось справиться с достаточно сложными рисунками.

Рассматривая диссертацию А.С. Шишова как квалификационную работу, следует отметить широту набора примененных автором физико-химических методов исследования: стационарная и времязрешенная люминесцентная спектроскопия, РФА, РСА, ИК-спектроскопия, СНН-анализ, квантовохимические расчеты. Широта набора методов свидетельствует о высокой квалификации автора и способности к командной работе. По результатам диссертационной работы опубликовано девять статей в достаточно авторитетных российских и международных журналах. Безусловно, Александр Сергеевич является сложившимся исследователем, способным к самостоятельному решению задач в избранной и смежных областях физической химии.

Считаю, что объем и уровень материала диссертации Шишова Александра Сергеевича соответствуют требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель безусловно достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Глебов Евгений Михайлович,
доктор физико-математических наук,
специальность 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
заведующий лабораторией фотохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН).
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3
Тел. +7(383)3309150 (официальный телефон организации)
+7(383)3332385 (Глебов Е.М.)
Адрес электронной почты glebov@kinetics.nsc.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Новосибирск, 29 марта 2024 г.

/Е.М. Глебов/

Подпись Е.М. Глебова заверяю
Зам. директора ИХКГ СО РАН
К.х.н.

/С.В. Валиулин/