

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01,  
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 11 апреля 2024 г. № 5

о присуждении Шишову Александру Сергеевичу, гражданину России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Шишова А.С. «Трибололюминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства  $\beta$  – дикетонатов европия(III) и тербия(III)» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 25 января 2024 г. (протокол № 2) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 561/нк от 03 июня 2021 г.

Соискатель, Шишов Александр Сергеевич, 07.01.1985 года рождения, гражданин России, в 2007 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет», присуждена квалификация «химик» по специальности «химия» со специализацией «химия элементоорганических соединений».

В 2015 г. Шишов А.С. окончил очную аспирантуру по специальности 02.00.04 - физическая химия в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), ведомственная принадлежность — Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность — Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: д.х.н. Мирочник Анатолий Григорьевич, заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ:

1. Гусев Алексей Николаевич, гражданин РФ, д.х.н. (02.00.01 – неорганическая химия), директор Института биохимических технологий, экологии и фармации Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского (КФУ).

2. Косьянов Денис Юрьевич, гражданин РФ, к.т.н. (05.16.09 – материаловедение), профессор Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) Дальневосточного федерального университета дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, к.х.н. Волинкиным Виталием Анатольевичем и д.х.н., профессором этой же кафедры Буковым Николаем Николаевичем (протокол № 7 от 13.03.2024 г.), и утвержденном проректором по стратегическому развитию Мирошниченко Инной Валерьевной указала, что «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*. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты расширяют теоретические представления: о механизме триболоминесценции и о структурных критериях, способствующих формированию триболоминесценции... о механизме люминесцентного хемосенсорного отклика при взаимодействии комплекса иона лантаноида(III) и аналита. Выявленные факторы важны для поиска триболоминофоров при разработке оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах».

В конце отзыва отмечено, что «диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Шишов А.С., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)».

Соискатель имеет 23 публикации, все работы по теме диссертации, из них 9 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 14 тезисов докладов научных конференций.



Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. Europium(III) tris-dibenzoylmethanate as an efficient chemosensor for detection of ammonia // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 155. P. 111-115.

2. Bukvetskii B.V., Shishov A.S., Mirochnik A.G. Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex  $[Tb(NO_3)_2(Acac)(Phen)_2] \cdot H_2O$  // Luminescence. 2016. Vol. 31, Is. 7. P. 1329-1334.

3. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shishov A.S. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex  $Tb(AcAc)_3Phen$  // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 195. P. 44-48.

4. Буквецкий Б.В., Шишов А.С., Мирочник А.Г. Кристаллические структуры трех centrosymmetric комплексов  $Tb^{III}$ . Структурная модель триболомлюминесценции // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 6. С. 1307–1321.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. **Шарипова Г.Л.** – профессора, заведующего лабораторией химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН и к.ф.-м.н. **Тухбатуллина А.А.**, с.н.с. этой же лаборатории.

2. д.х.н. **Михайлова И.Е.** — профессора, главного научного сотрудника отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»;

3. д.х.н. **Луковой Г.В.** — в.н.с. лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии Отдела нанофотоники ФГБУН Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН;

4. д.х.н. **Смагина В.П.** — профессора кафедры техносферной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»;

5. д.х.н. **Подъячева С.Н.** — доцента, с.н.с. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова;

6. д.ф.-м.н. **Глебова Е.М.** — заведующего лабораторией фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н. **Шарипова Г.Л.** и к.ф.-м.н. **Тухбатуллина А.А.** отмечено, что «Актуальностью и одновременно достоинством данной работы является то, что проведено комплексное исследование триболомлюминесцентных и хемосенсорных свойств комплексных соединений... с детальным изучением влияния

кристаллических структур на формирование триболоминесценции, а также механизма оптического хемосенсорного отклика на аммиак и ряд аминов». В отзыве д.х.н. **Михайлова И.Е.** указано, что «Выводы, приведенные в автореферате, хорошо аргументированы и не вызывают сомнений...». В отзыве д.х.н. **Луковой Г.В.** отмечено, что «Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений». В отзыве д.х.н. **Смагина В.П.** указано, что «Перечень исследованных соединений значительный, соответственно, анализ полученной информации позволяет корректно выявить имеющиеся закономерности...». В отзыве д.х.н. **Подъячева С.Н.** указано, что «Изучая автореферат А.С. Шишова, нельзя не отметить его высокую работоспособность и солидный уровень выполненных исследований...». В отзыве д.ф.-м.н. **Глебова Е.М.** отмечено, что «Перед автором был поставлен ряд синтетических и физико-химических задач ... С поставленными задачами Александр Сергеевич справился блестяще...». В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и пожелания:

В отзыве д.х.н. Шарипова Г.Л. и к.ф.-м.н. Тухбатуллина А.А.: «Автор иногда излишне использует сокращенные обозначения...»; «На рис. 8 не приведены погрешности измерений ... в результате получены зависимости... в виде ломаных линий,... а не гладких кривых». В отзыве д.х.н. Смагина В.П.: «К сожалению, ... в автореферате не приведены характеристики эксперимента, связанного с проявлением ТБЛ...». «В автореферате отсутствует сравнение характеристик хемосенсоров... с аналогами...». В отзыве д.х.н. Подъячева С.Н.: «1. Данный триболоминофор ... является ... наиболее перспективным механосенсором. На основании сравнения с какими литературными данными сделан такой вывод? 2. Не очень понятно, куда пропадают молекулы воды из... координационной сферы комплекса при нагревании образца до относительно невысокой 50С... (стр.16). Не связано ли наличие широкого поглощения... с некоординированной водой? Наверное, было бы более логичным сначала провести пробоподготовку образца с нагревом... а уже потом проводить насыщение парами аналита...».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области изучения люминесценции комплексных соединений и исследования их поведения в различных средах, имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов.

Ведущая организация является современным научным центром, в котором занимаются синтезом и исследованием координационных люминесцентных соединений. Отзыв ведущей организации, содержащий высокую положительную



оценку актуальности темы исследования, достоверности, новизны, теоретической и практической значимости изложенных результатов, рассмотрен и одобрен на заседании кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии (прот. № 7 от 13.03.2024 г.) в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **впервые** выявлены структурные критерии, объясняющие формирование ТБЛ, для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III). Важными факторами, способствующими ТБЛ, являются: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции;

– **впервые** обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства тридibenзоилметанатов Eu(III). Показано, что при воздействии на комплекс Eu(III) паров аммиака и аминов наблюдается заметное увеличение интенсивности люминесценции;

– **предложен** механизм хемосенсорного эффекта, связанный с образованием водородной связи аналит-молекула воды в координационной сфере Eu(III) и блокированием процесса тушения люминесценции.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты расширяют теоретические представления: о механизме ТБЛ и о структурных критериях, объясняющие формирование ТБЛ для центрo- и нецентросимметричных кристаллов координационных соединений Ln(III); а также о механизме люминесцентного хемосенсорного отклика при взаимодействии комплекса Ln(III) и аналита (аммиака и ряда аминов).

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что выявленные факторы, способствующие формированию ТБЛ, 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 Eu(III) обладают высокой чувствительностью (~ 5 миллиардных долей по объему ) к различным анализам и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

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

Личный вклад автора заключался в непосредственном выполнении основных экспериментов, участии в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, написании статей по теме диссертационного исследования, представлении докладов на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Шишов А.С. дал исчерпывающие ответы.

На заседании 11 апреля 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Шишову А.С. учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе «Трибололюминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства  $\beta$  – дикетонатов европия(III) и тербия» актуальных в фундаментальном и прикладном значении задач в области разработки новых функциональных люминесцентных сенсорных материалов для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах, для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, в том числе 13 по специальности 1.4.4. Физическая химия, 6 по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени – 19, «против» – нет, «недействительных бюллетеней» – нет.

Председатель  
диссертационного совета Д 24.1.145.01  
академик



Сергиенко Валентин Иванович

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.



Бровкина Ольга Владимировна

12.04.2024 г.