

## ОТЗЫВ

оппонента на диссертационную работу Шишова Александра Сергеевича «Триболоминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства  $\beta$ -дикетонатов европия(III) и тербия(III)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Неослабевающий интерес к химии РЗЭ обусловлен как фундаментальными аспектами, так и возможностями разнообразных практических приложений. Координационные соединения лантанидов используются в качестве люминесцентных проб для изучения различных химических и биохимических процессов, а также активаторов хемилюминесценции. Кроме того, координационные соединения лантанидов имеют широкие перспективы применения в технике в качестве оптических сенсоров и люминесцирующих добавок к полимерным материалам. Диссертация Шишова А.С. посвящена изучению взаимосвязи строения, триболоминесцентных и люминесцентных хемосенсорных свойств новых комплексных соединений европия(III) и тербия(III), выявлению детальных механизмов оптических сенсорных эффектов. Актуальность диссертации Шишова А.С., посвященной описанным выше проблемам, очевидна.

Диссертационная работа Шишова А.С. написана по традиционному плану состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 366 ссылок, пяти приложений. Общий объем работы составляет 225 страниц, включает 71 рисунок и 17 таблиц. По объему и содержанию отвечает требованиям положения ВАК РФ.

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи, отражена научная новизна и практическая значимость диссертации, дан анализ степени разработанности темы, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, дана информация о состоянии науки в области сенсорики координационных соединений лантанидов. Автор подробно описывает дискуссионность проблемы

исследования триболоминесценции и анализирует механизмы хемосенсорного люминесцентного отклика в лантанидных комплексах.

Во второй главе приводятся подробные сведения об используемых материалах, методики синтеза редкоземельных комплексов, методики получения полимерных люминесцентных композиций. Приводятся особенности использованных физических методов исследования, экспериментальных приборных комплексов, квантово-химических расчетов.

В главах 3 и 4 автор анализирует полученные результаты исследований, приводит описание кристаллического строения соединений, их триболоминесцентных и хемосенсорных свойств. Основной акцент диссертант делает на поиск корреляций между строением и свойствами синтезированных соединений.

В третьей главе представлены оригинальные результаты систематического исследования триболоминесцентных свойств центрo- и нецентросимметричных кристаллических координационных соединений РЗЭ. Автор убедительно показывает, что нецентросимметричность не является определяющим фактором для формирования механолуминесценции, при этом диссертантом впервые определены три структурных критерия, которые способствуют появлению триболоминесцентных свойств. А именно: слоистый характер кристаллической структуры, присутствие заряженных фрагментов (лигандов) в зонах деструкции, при этом границы таких зон должны быть кристаллографически строги. С практической точки зрения, найденные критерии весьма важны при поиске перспективных триболоминофоров.

В четвертой главе автором приведены результаты исследования хемосенсорных свойств комплексов европия(III). Отличительной особенностью представленной диссертации является эффективное применение методов как стационарной, так и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами систем субстрат-аналит. Основные итоги данного раздела сводятся

к следующему: Показано, что при воздействии паров аналитов на трис- $\beta$ -дибензоилметанат  $\text{Eu(III)}$  наблюдается увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Eu(III)}$  – регистрируется быстрый, интенсивный и обратимый оптический отклик. Экспериментально определённый предел обнаружения аммиака для сенсора на основе ПТСХ составил  $\sim 5$  ppbv. Предложен механизм хемосенсорного эффекта, связанный с взаимодействием молекул аммиака и аминов с внутрисферной молекулой воды и блокированием процесса тушения люминесценции на высокочастотных ОН-колебаниях. Полученные новые люминесцентные хемосенсоры на основе комплексных соединений  $\text{Eu(III)}$  обладают высокой чувствительностью ( $\sim 5$  ppbv) и селективностью по аналиту и перспективны для разработки сенсорных датчиков для медицины, биологии и экологического мониторинга.

Переходя к оценке работы в целом, можно заключить, что диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается. Автором проделана большая работа: накоплены и систематизированы спектральные данные как для ранее известных, так и новых координационных соединений европия(III) и тербия(III), предложены факторы, определяющие появление у комплексов триболоминесценции. Кроме этого, предложены новые хемосенсоры, позволяющие детектировать присутствие летучих азотсодержащих соединений.

Результаты диссертационной работы могут найти практическое применение при целенаправленном получении триболоминесцентных соединений, разработке новых тест-систем. Кроме этого, могут использоваться при проведении научных исследований, а также в учебном процессе ВУЗов. В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Для идентификации синтезированных соединений, желательно было бы привести данные элементного анализа и ИК-спектроскопии.
2. Структурные термины, определяющие реализацию триболоминесценции, следует более точно определить: Зона деструкции, Элементарный слой повторяемости. Кроме этого, было интересным применить предложенный подход к иным триболоминофорам, описанным в литературе.
3. Хемосенсорные свойства в работе в целом охарактеризованы на качественном уровне. Проводились ли попытки дать количественное описание отклика в виде построения калибровочного графика сигнал-концентрация?
4. При исследовании хемосенсорного эффекта в работе недостаточно представлены данные кинетической люминесценции.
5. Среди иллюстраций автореферата встречаются слишком мелкие иллюстрации с обилием деталей, из-за чего трудно понять, что на них изображено (Рисунки 4б и 6б). Однако в тексте есть их достаточно подробное описание.
6. В работе есть ряд досадных опечаток.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и результатов работы. Работа выполнена на хорошем научном уровне, использовались современные физические методы: стационарная и время-разрешенная люминесценция, РСА, квантово-химические расчеты подтверждают результаты эксперимента. Работа хорошо написана, она позволяет охарактеризовать автора как квалифицированного специалиста, способного планировать и решать сложные научные задачи на современном уровне. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Материалы диссертации отражены в 23 печатных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 14 материалах

докладов научных региональных, всероссийских и международных конференций.

Диссертационная работа Шишова А. С. отвечает критериям пп. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции) "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шишов Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

доктор химических наук (специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

Алексей Николаевич Гусев

Директор Института биохимических технологий, экологии и фармации  
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

295007, Республика Крым, г. Симферополь, проспект Академика  
Вернадского, д. 4, ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени  
В.И. Вернадского»

Телефон: 8(3652)51-65-65

Электронная почта: [ibtcf@cfuv.ru](mailto:ibtcf@cfuv.ru)

12.03.2024

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

Подпись д.х.н. Гусева заверяю



Гусев А. Н.  
2024/03  
А. Н. Матрошенко  
24