

## ОТЗЫВ

оппонента на диссертационную работу Шишова Александра Сергеевича «Триболюминесцентные 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

Разработка новых функциональных материалов с возможностью управления их свойствами за счет различных внешних воздействий является важным научным направлением. Диссертационная работа Шишова А.С. актуализирует вопросы взаимодействия света и вещества, и посвящена выявлению взаимосвязи строения, триболюминесцентных и люминесцентных хемосенсорных свойств координационных соединений европия(III) и тербия(III) с различными  $\beta$ -дикетонами и нейтральными лигандами. Установление взаимосвязей и их интерпретация важно при направленном инжиниринге передовых оптических материалов сенсорики. Существенная часть работы также детализирует предпочтительные механизмы оптических механо- и хемосенсорных эффектов.

Работа изложена на 225 страницах машинописного текста, иллюстрирована 71 рисунком и 14 таблицами. Диссертация имеет следующую структуру: введение, четыре главы, заключение, список использованной литературы, пять приложений. Литературный указатель содержит 366 ссылок.

Во введении обоснован выбор темы исследования, продемонстрирована ее актуальность и научная новизна, теоретическое и практическое значение полученных результатов, определены цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) изложено современное состояние работ по созданию люминесцентных сенсоров на основе координационных соединений лантанидов, обоснована актуальность исследований триболюминесценции, рассмотрены механизмы триболюминесценции и хемосенсорного люминесцентного отклика в комплексах лантанидов. Представлен детальный анализ методик синтеза и условий кристаллизации при формировании интенсивно триболюминесцирующих комплексов лантаноидов.

Во второй главе (экспериментальная часть) изложены методики синтеза исследуемых соединений, а также люминесцентных полимерных композиций на их основе. Приведено описание оригинальных экспериментальных приборных комплексов, физических методов исследования соединений и сенсорных материалов. С учетом анализа литературных данных автором подобраны методики синтеза и условия кристаллизации для получения комплексов лантаноидов с интенсивной триболюминесцией.

Полученные в ходе выполнения работы оригинальные результаты исследований и их обсуждение приводятся в третьей и четвертой главах диссертации.

В третьей главе автором изложены результаты исследований триболюминесцентных свойств кристаллов лантанидных координационных

соединений. Рассмотрены нецентросимметричные и центросимметричные кристаллы лантанидных комплексов; показаны структурные особенности, характерные именно для триболоминофоров. Впервые выявлены структурные критерии, способствующие формированию триболоминесценции как для центрo-, так и для нецентросимметричных кристаллов координационных соединений лантанидов. Отмечены важные факторы, способствующие триболоминесценции: слоистость структуры, наличие зарядонесущих лигандов в зоне деструкции, кристаллографическая строгость границ зон деструкции. Безусловно, это новые и важные знания при прогнозировании и поиске триболоминофоров, а также разработке на их основе оптических сенсоров нового поколения для регистрации дефектов и повреждений в критических объектах.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований хемосенсорных люминесцентных свойств трис-бета-дикетонатов европия(III) и их квантово-химического моделирования. Произведен анализ и выбран наиболее эффективный сенсор для дальнейших исследований. Показано, что при воздействии паров аммиака и аминов на трис-бета-добензоилметанат европия(III), иммобилизованный в различные матрицы, регистрируется быстрый, интенсивный и обратимый оптический отклик. С применением методов стационарной и время-разрешённой люминесцентной, ИК спектроскопии и квантово-химического моделирования автором выявлен механизм хемосенсорного эффекта, связанный с блокированием тушения люминесценции на высокочастотных ОН-колебаниях при воздействии молекул аналита. Важно отметить, что полученные оптические хемосенсоры, обладая высокой чувствительностью и селективностью по аналиту, могут найти практическое применение в экологическом мониторинге и медицине.

Отмечая несомненные достоинства диссертационной работы, в ходе рецензирования возникли некоторые вопросы, требующие пояснений:

1. Автор широко использует термины: «элементарные слои повторяемости», «зоны деструкции», «границы элементарных слоев». Однако в тексте диссертации недостаточно четко дано их определение и указаны различия.

2. В третьей главе все рассмотренные кристаллические структуры имеют островной мотив организации, при этом говорится о слоях.

3. Неоднократно автором отмечается идентичность спектров люминесценции и триболоминесценции, но ведь механизм возбуждения этих фото процессов различен: фотолюминесценция – это перенос поглощенной световой энергии с триплетных уровней лиганда на люминесцирующий центр. А триболоминесценция, судя по литературному обзору, возбуждается в результате электризации. Как можно объяснить идентичность данных спектров?

4. Будет ли наблюдаться свечение триболоминесценции при упругой деформации кристалла?

5. В хемосенсорных экспериментах использованы водные растворы аммиака и аминов. Является ли данный выбор обоснованным, и будут ли наблюдаться отличия при их использовании в осушенном виде?

Представленные вопросы и замечания не носят принципиальный характер.

Исследования проведены на высоком научном уровне с использованием современной аппаратуры и методов, в том числе РСА, стационарной и время-разрешенной люминесценции, оригинальных экспериментальных установок. Данные экспериментов хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов. Диссертация имеет логическое изложение и высокое качество оформления. Полученные результаты опубликованы автором в ведущих российских и международных научных журналах, а также прошли апробацию на ряде российских и международных конференций. Автореферат в полной мере отражает содержание текста диссертации.

Считаю, что по актуальности избранной темы, поставленным задачам, новизне и значимости полученных результатов, обоснованности научных выводов диссертационная работа «Трибололюминесцентные и люминесцентные хемосенсорные свойства  $\beta$ -дикетонатов европия(III) и тербия(III)» отвечает критериям пп. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) "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.

Косьянов Денис Юрьевич  
кандидат технических наук  
специальность 05.16.09 – Материаловедение (технические науки)

«18» марта 2024 г.

Профессор Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)  
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, д. 10  
Телефон: +7 (984) 156-64-80  
Электронная почта: kosianov.diu@dvfu.ru

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

Подпись Косьянова Д.Ю. заверяю:

