

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Якшембетовой Луизы Рузилевны
«Сонохимическая активация и тушение люминесценции ионов Tb^{3+} и комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}$,
 $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Сонолюминесценция уже в течение многих десятилетий вызывает интерес исследователей. При этом особое значение имеет ультразвуковое свечение соединений металлов в водных растворах, что связано с перспективами их практического применения. Существует несколько механизмов свечения в таких реакционных системах под действием ультразвука: образование возбужденных атомов или ионов металлов в результате проникновения соединений металлов в кавитационные пузырьки и ударное их возбуждение при неупругих соударениях с частицами, формируемыми при сонолизе; тривиальная сонофотолюминесценция ионов металлов или сонохемилюминесценция, возникающая в результате химических реакций соединений металлов с продуктами сонолиза, поступающими из пузырьков в объем раствора.

Установление природы ультразвукового свечения однозначно связано с выявлением механизмов специфических сонохимических процессов, протекающих в исследуемых реакционных системах. В этой связи диссертационная работа Якшембетовой Л.Р., посвященная установлению механизмов активации и тушения сонолюминесценции и сонохемилюминесценции ионов тербия (Tb^{3+}) и рутения ($Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{3+}$) в водных растворах, является несомненно актуальной и важной с учетом перспектив их возможного применения.

Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа Якшембетовой Л.Р. построена традиционно. В главе 1 проведен анализ литературных данных по сонолюминесценции атомов щелочных металлов в воде и минеральных кислотах, атомов переходных металлов в органических растворах, ионных люминофоров (Ln^{3+} и UO_2^{2+}) в водных растворах, а также многопузырьковой сонохемилюминесценции хелатного комплекса тербия (III) в водном растворе. Литературный обзор завершается заключением, в котором обобщены результаты анализа литературы и обоснован выбор объектов для дальнейших исследований.

Глава 2 (Экспериментальная часть) представляет собой описание используемых в работе реагентов и растворителей, методик их очистки, методик проведения экспериментов и анализа получаемых продуктов, экспериментального оборудования, которое было

использовано для регистрации фото- и сонолюминесценций. Хочу отметить, что для исследования многопузырьковой и однопузырьковой сонолюминесценций и сонохимических реакций в работе Якшембетовой Л.Р. были использованы экспериментальные установки собственного изготовления, что весьма позитивно характеризует диссертанта.

Глава 3 (Обсуждение результатов) построена следующим образом. Сначала приведены данные по изучению механизмов тушения многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb (III) в водных растворах. При этом детально рассмотрено влияние различных добавок (ионов NO_3^- и NO_2^- , диметилсульфоксида и диоксида серы) и температуры на сонолюминесценцию исследуемых растворов, что позволило лучше понять природу наблюдаемого свечения. Далее рассмотрены механизмы активации и тушения много- и однопузырьковой сонохемилюминесценции ионов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ в водных растворах. В результате проведенных исследований были получены интересные научные результаты, которые будут изложены ниже.

Диссертацию завершают заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложение. Список литературы насчитывает 156 наименований, большинство из которых являются зарубежными публикациями (за последние пять лет процитировано 12 источников).

Научная новизна работы

Здесь, на мой взгляд, можно выделить четыре интересных и важных момента.

1. В оппонируемой работе обнаружена новая яркая сонохемилюминесценция соединений металлов в водных растворах. Этими соединениями оказались бипиридилные комплексы рутения (II) и рутения (III). Якшембетовой Л.Р. удалось детально проанализировать все возможные реакции в исследуемой реакционной системе, вычленить и подтвердить (экспериментально или с помощью расчетов) наиболее вероятные реакции, приводящие к генерации эмиттера излучения – электронновозбужденного иона $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ – в нейтральных, щелочных и кислых водных растворах.
2. Весьма важным представляется получение доказательств о генерации при однопузырьковом сонолизе воды первичного сонохимического продукта (ранее неизвестного!) – гидратированного электрона, который играет важную роль в активации сонохемилюминесценции рутения (II) и рутения (III).
3. Обнаружено аномальное поведение диметилсульфоксида (ДМСО) – известного активатора люминесценции f-f ионов лантанидов. Оказалось, что ДМСО не активирует, а тушит сонолюминесценцию иона Tb (III) в водных растворах. В работе Якшембетовой Л.Р. установлен механизм данного процесса. Показано, что истинным тушителем сонолюминесценции иона Tb (III) является диоксид серы, образующийся из ДМСО в процессе сонолиза в кавитационных пузырьках.

4. Исследование механизмов тушения сонолюминесценции иона Tb (III) нитрат- и нитрит-ионами в водных растворах показало наличие сонохимической конверсии NO_3^- в истинный тушитель NO_2^- . Показано, что при сонолизе имеет место особый стадийный процесс тушения, связанный с возможностью перехода ионов $^* \text{Tb}^{3+}$ (эмиттеров сонолюминесценции) из пограничной области пузырьков, где они генерируются по механизму ударных столкновений, в жидкость.

Теоретическая и практическая ценность работы

Механизмы активации и тушения сонолюминесценции и сонохемилюминесценции ионов тербия и рутения, установленные в оппонируемой работе, имеют важное значение для развития теории физико-химических процессов в гетерогенных системах, протекающих с участием электронновозбужденных частиц. В практическом отношении интерес представляют данные по сонохимическим превращениям в исследуемых реакционных системах, которые могут быть использованы при разработке новых люминесцентных методов анализа и специальных источников света.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

При обосновании научных результатов Якшембетовой Л.Р. был использован достаточно большой набор экспериментального оборудования: спектрофлуориметры Aminco Bowman J4-8202, Fluorolog «Horiba Jobin Yvon», МДР-23 (регистрация спектров соно- и фотолуминесценции), спектрофотометры Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS и Спекорд М40 (регистрация спектров поглощения). При изучении сонохимических реакций, а также одно- и многопузырьковой сонолюминесценций, были использованы экспериментальные установки собственного изготовления (схемы этих установок приведены в диссертации). При этом для доказательства научных положений активно использовались литературные данные (в частности, данные о возможных реакциях в исследуемых реакционных системах и константах скорости реакций акцепторов с продуктами сонолиза и радиоллиза), а также известные расчетные методы (например, метод квазистационарных концентраций). Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается также хорошим их согласием с известными литературными данными.

Поэтому считаю, что полученные в диссертации Якшембетовой Л.Р. результаты являются достоверными, а основные положения и выводы диссертации – научно обоснованными.

Публикации и автореферат

По теме диссертации Якшембетовой Л.Р. опубликовано 9 научных трудов, из них 6

статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базу данных Web of Science, а также 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

Замечания по работе

1. На стр. 8 автореферата (стр. 56 диссертации) при обсуждении рис. 5 (рис. 13) автором, вероятно, допущена ошибка при обозначении концентрации SO_2 , приводящей к полному тушению многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb (III). Автор отмечает, что полное тушение достигается при $[\text{SO}_2] = 0.012 \text{ M}$. Согласно рис. 5 автореферата (рис. 13 диссертации) эта концентрация на порядок ниже.
2. Для оценки эффективных энергий активации, характеризующих разные люминесцентные процессы, автор применила модифицированное уравнение Аррениуса, в котором вместо констант скорости (или скоростей) исследуемых процессов использованы интенсивности люминесценции: $I = I_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ (стр. 9 автореферата, стр. 61 диссертации). Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации частиц – эмиттеров свечения, использование данного уравнения полагаю не совсем корректным. Для оценки величин E_a лучше было бы использовать не интенсивности (I), а скорости изменения интенсивностей ($\Delta I/\Delta t$).
3. На стр. 17 автореферата (стр. 96 диссертации) при обсуждении рис. 13 (рис. 29) автор отмечает, что KNO_3 и ацетон (селективные акцепторы гидратированного электрона) «почти полностью подавляют наблюдаемый в щелочном растворе прирост ее интенсивности» (интенсивности сонохемилюминесценции Ru (II)). Что касается ацетона – я согласен. А вот влияние KNO_3 не такое однозначное – максимальная концентрация KNO_3 (0.3 M) подавляет прирост интенсивности сонохемилюминесценции Ru(II) примерно на 75%, что вряд ли можно считать почти полным.
4. В списке литературы отсутствует единообразие в оформлении названий журналов. Здесь присутствуют и полные названия журналов (Журнал аналитической химии [23], Chinese Science Bulletin [38], Ultrasonics Sonochemistry [42, 43, 45, 54]), сокращенные варианты (Изв. АН, сер. хим. [35, 78, 80], J. Am. Chem. Soc. [106, 121], Chin. Scien. Bul. [25], Ultrason. Sonochem. [24, 101, 102]) и совсем краткие обозначения (ЖФХ [27, 116], JACS [33]). Полагаю, что автору следовало бы придерживаться единого подхода при оформлении названий журналов с учетом требований ГОСТа.

Однако указанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Якшембетовой Луизы Рузилевны «Сонохимическая активация и тушение люминесценции ионов Tb^{3+} и комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных растворах» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой установлены механизмы активации и тушения сонолюминесценции и сонохемиллюминесценции ионов тербия (Tb^{3+}) и рутения ($Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{3+}$) в водных растворах, что может быть использовано для развития теории динамики электронновозбужденных состояний в гетерогенной системе (пузырьковой жидкости) и разработки на этой основе методов определения различных элементов и специальных источников света. Представленная работа по своей актуальности, важности полученных научных результатов и качеству выполнения соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 24.09.2013 г., с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021 г., а ее автор Якшембетова Луиза Рузилевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ). E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 917 [REDACTED].

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»; 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70; e-mail: rector@bsunet.ru; www.bashedu.ru.

«30» 08 2021 г.

Подпись Зимина Ю.С. заверяю:

Ученый секретарь БашГУ,

«30» 08 2021 г.

