

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
«Федеральный
исследовательский центр
«Казанский научный центр
Российской академии наук»



д.ф.-м.н., проф. РАН

МП

/ А.А. Калачев

август 2021

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Рассматриваемая диссертационная работа посвящена решению актуальной проблемы физической химии, а именно, выяснению детальных механизмов излучения света, возникающего в многокомпонентных жидкостях при акустическом облучении.

Исследования в этой области соответствуют п.п. 5 и 9 паспорта специальности Физическая химия: «изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и «элементарные реакции с участием активных частиц» соответственно, и они важны для получения знаний о физико-химических процессах в гетерогенных системах, позволяющих разработать их теорию.

СТРУКТУРА РАБОТЫ

Структура работы, изложенной на 141 стр., традиционная. Она состоит из

литературного обзора, экспериментальной части, раздела обсуждения результатов, заключения и выводов, списка цитируемой литературы (156 наименований) и приложения. Литературный обзор (24 стр.), содержит 92 ссылки, из них 34 работы (36 %) за последние десять и 14 (15 %) – 5 лет соответственно, лаконично отражает развитие, а также современное состояние исследований в области сонолюминесценции в целом и сонолюминесценции соединений металлов в частности. В конце обзора обоснована постановка задач диссертационного исследования.

В главе «обсуждение результатов» в качестве объектов исследования выбраны ионы и комплексы тербия, для которых уже выявлены основные процессы, индуцирующие сонолюминесценцию, но неизученными остаются основные механизмы специфической дезактивации электронно-возбужденных ионов Tb^{3+} при сонолюминесценции. Еще одним объектом исследования данной работы является комплекс $Ru(bpy)_3^{2+}$, механизмы генерации электронно-возбужденных состояний которого и их дезактивации при сонохемилюминесценции в водных растворах не были известны до начала обсуждаемой работы.

Для выявления выше отмеченных основных механизмов автор выполнил большой объем исследований не только в области сонолюминесцентной спектроскопии при разных способах возбуждения (одно- и многопузырьковом сонолизе) исследуемых объектов, но и по спектроскопии их поглощения, фото-, хеми-, радиоломинесценции и на основании этих исследований и анализа результатов предыдущих работ подтвердил, что главную роль в возникновении соногенерируемого свечения в жидкостях играет образование в ней под действием ультразвука кавитационных пузырьков, фактически уникальных плазмохимических реакторов, и генерация фотонов возникает вследствие инициирования в них первичных и последующих реакций с участием растворенных в жидкости веществ и формированием из них электронно-возбужденных эмиттеров.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

В частности, можно отметить следующие тенденции и результаты, выявленные в данной работе и обладающие несомненной научной новизной:

- выявление эффектов и объяснение механизмов, соногенерируемого свечения ионов Tb^{3+} , реакций тушения (в том числе особого двухстадийного для гетерогенной пузырьковой среды) возбужденных состояний ионов Tb^{3+} ; в частности, обнаружено, что необычное тушение сонолюминесценции акваионов тербия в нитрат-анионами и ДМСО обусловлены продуктами их сонохимических превращений, а именно нитрит-анионами и SO_2 ;

- обнаружение новой яркой сонохемилюминесцентной системы – водных растворов комплексов рутения(II) и (III), выяснение основных и ключевых химических реакций, ответственных за образование и дезактивацию эмиттеров в этой системе;

- доказательство генерации при однопузырьковом сонолизе водных растворов гидратированного электрона, ранее предполагаемого, но не обнаруженного в процессах сонолиза, одного из основных первичных продуктов сонохимического разложения воды, поступающего из кавитационного пузырька в раствор, и играющего важную роль во многих сонохимических процессах;

Выявленные в данной работе механизмы образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний генерируемых в растворах солей и комплексов металлов под воздействием ультразвука имеют фундаментальную и прикладную значимость. Они являются заметным вкладом в создание научных основ химии возбужденных состояний в гетерогенных средах, на основе которой могут быть разработаны новые методы определения, визуализации и зондирования как химических соединений, так и применяемых в медицине и технике акустических полей.

ДОСТОВЕРНОСТЬ И ОБОСНОВАННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов обусловлена использованием современных методов исследований, обеспечивающих точность измерений, согласованностью и непротиворечивостью этих результатов с важнейшими найденными экспериментальными фактами и представлениями, разработанными к настоящему времени в исследуемой области физической химии, на которые опирался диссертант. В экспериментальной части подробно и четко дано описание объектов исследования, использованных методик и установок спектроскопии поглощения, фото-, хеми-, радиолуминесценции, методик приготовления растворов и обработки экспериментальных данных. В диссертации широко представлены оригинальные иллюстрации, таблицы, фотографии, полно и объективно отражающие результаты работы.

Полученные результаты прошли апробацию на достаточно большом количестве научно-практических конференций разного уровня, опубликованы в престижных научных изданиях, в том числе 4 в журналах 1-го квартиля.

Эти результаты могут быть востребованы и использованы в следующих научно-исследовательских учреждениях: МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КНЦ РАН, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

В своей работе автор продемонстрировал глубокое понимание исследуемых задач, профессионализм в их решении, примененные экспериментальные подходы адекватны и достаточны для получения требуемых результатов, автор последовательно рассматривает все

возможные различные факторы, влияние которых, позволяет автору выявить механизмы сонолюминесцентных и сонохемилюминесцентных процессов. Диссертация написана понятным языком, автореферат соответствует содержанию диссертации. Выводы обоснованы и достаточно полно отражают результаты диссертационного исследования.

ЗАМЕЧАНИЯ

Как всякая большая исследовательская работа, данная диссертация не является идеальной и лишённой недостатков, которые, однако, не имеют принципиального характера и не влияют на качество, новизну и значимость полученных результатов. В качестве таких **замечаний по работе** необходимо отметить следующие.

1. При выявлении роли нитрат-анионов на сонолюминесценцию тербия использованы высокие концентрации NaNO_3 , в спектрах электронного поглощения которого выявляются длинноволновые плечи, свидетельствующие о примесях (Рис. 5). Что это за примеси и могут ли они исказить выявляемый эффект нитрат-анионов?

2. При обсуждении температурной зависимости оптической плотности раствора хлорида тербия автор объясняет наблюдаемую тенденцию уменьшением интенсивности электронных переходов. Каков механизм такого температурного влияния? Можно предположить и альтернативную, «координационную» причину, в 0.2 М растворах TbCl_3 есть обратимое образование ионных пар, а равновесный процесс в растворах может быть температурно-зависимым.

3. Есть и неточности: на Рис.6 нет обозначения кривых, ошибка в подписи к Рис. 17, неудачное выражение и ошибка на стр. 90, автором также неоднократно используется некорректное выражение «эмиссионная полоса рутения». Так можно говорить про металл-центровую люминесценцию тербия, а фосфоресценция трисдипиридила рутения происходит с возбужденного триплетного уровня в результате синглет-триплетного перехода вследствие электронного переноса типа лиганд-металл на синглетный возбужденный уровень.

4. По данным Рис.7 на кривой 4 недостаточно точек выявления различий между кривыми 3 и 4, что не согласуется с рассуждениями об улучшении МПСЛ водных растворов нитрата тербия при барботировании аргона.

5. Авторы игнорируют координационный аспект сонохемилюминесценции в растворах трис-дипиридила рутения (II), а именно тот факт, что кинетически инертный в основном состоянии трис-дипиридил рутения (II) становится лабильным в возбужденном состоянии, что провоцирует процесс перелигандирования, в результате которого лиганд бру замещается на галогенид- или гидроксид-анионы. Это, в свою очередь, может давать некоторый, но не определяющий вклад в наблюдаемое тушение в растворах KI , CdCl_2 , бихромат и перманганат анионы вследствие частичного вытеснения бру указанными анионами. Оценить вклад перелигандирования можно по изменению интенсивности полосы

переноса заряда при 450 нм после процесса сонохемилюминесценции трис-дипиридила рутения (II). Однако, бидентатная координация bpy заметно энергетически более выгодна по сравнению с отмеченными анионами, поэтому, возможно, что данный эффект и не проявляется при использованных в работе концентрациях фоновых солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Якшембетовой Луизы Рузилевны «Сонохимическая активация и тушение люминесценции ионов Tb^{3+} и комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ в водных растворах» представляет собой научно-квалификационную работу, посвященную разработке задач выяснения механизмов специфической дезактивации электронно-возбужденных ионов Tb^{3+} при сонолюминесценции, механизмов генерации и дезактивации электронно-возбужденных комплексных ионов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при сонохемилюминесценции в водных растворах ионов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, вносящих свой вклад в решение актуальной проблемы физической химии – выяснение детальных механизмов излучения света, возникающего в жидкостях при акустическом облучении. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в 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 марта 2021 г., а ее автор Якшембетова Луиза Рузилевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утверждён на заседании объединенного семинара по физической химии лаборатории Физико-химии Супрамолекулярных Систем ведущей организации Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова) «_30_»_08_ 2021 г. (протокол № 3 от «_30_»_08_ 2021) присутствовали 18 чел. категории научный персонал).

Мустафина Асия Рафаэлевна,

доктор химических наук, доцент (02.00.04 – Физическая химия), заведующая лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

E-mail: asiya@iopc.ru

Тел. +7 (843) 273 45 73

Я, Мустафина Асия Рафаэлевна,

согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«_30_»__08__2021 г.



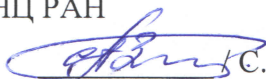
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
Адрес: 420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31
Тел.: 8(843)231-90-00
E-mail: a.kalachev@knc.ru
Сайт: <https://knc.ru>

Подпись Мустафиной А.Р. заверяю:

Главный учёный секретарь ФИЦ КазНЦ РАН

к.х.н.

М. П.



С.А. Зиганшина

«30» 08 2021 г.