

О Т З Ы В

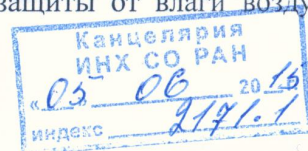
официального оппонента на диссертацию Брылевой Юлии Анатольевны “Синтез, строение, магнитные свойства и фотолюминесценция комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или Ph₃PO”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – “неорганическая химия”.

Развитие современной молекулярной электроники требует синтеза новых соединений для создания люминесцентных неорганических материалов. В качестве активной среды для таких материалов могут служить комплексы лантанидов с органическими лигандами. Достоинством этих координационных соединений (КС) является сочетание высокой эффективности люминесценции в видимой области с узкой спектральной шириной полосы эмиссии. В этой связи, работы посвященные синтезу, изучению строения и люминесценции комплексов лантанидов являются перспективными и актуальными.

Работа Ю.А. Брылевой посвящена синтезу и исследованию структурных и люминесцентных свойств комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с некоторыми 1,1-дитиолатными лигандами, стабилизированных дополнительным введением N-гетероциклов или Ph₃PO. Следует отметить, что информация о синтезе, строении и люминесценции такого рода соединений ограничена, есть и методические вопросы, связанные с синтезом таких соединений при нормальной влажности и присутствии кислорода. Наличие ароматического N-гетероцикла в составе разнолигандных комплексов стабилизирует данные соединения и позволяет надеяться на эффективную сенсбилизацию люминесценции координированного лантанид-иона.

Диссертация изложена на 142 страницах и состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, заключения и списка литературы. Она содержит 68 рисунков, 22 таблицы и библиографию из 169 наименований. В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассматриваются методы синтеза, структурные, магнитные и люминесцентные свойства известных комплексных соединений лантанидов с дитиокарбамат-, дитиофосфинат-, дитиофосфат-, ксантогенат-ионами. Подробное описание способов синтеза исследуемых соединений, а так же использованных экспериментальных методов, включающих РФА, РСА, СНN-анализ, ЭПР, ИК-спектроскопию, люминесценцию и измерение магнитных свойств, представлено во второй главе. Полученные результаты и их обсуждение приводятся в третьей главе диссертации, разбитой на 4 части.

Первая и вторая части третьей главы посвящены синтезу, описанию свойств и строения комплексов Ln(III) с пирролидин-, бензилдитиокарбамат-, диизобутилдитиофосфинат- и диизопропилдитиофосфат-ионами. Предложены новые методики синтеза стабильных целевых соединений, не требующих использования инертной атмосферы и мер защиты от влаги воздуха.



Установлено, что полученные комплексы с одним типом лигандов и разными ионами Ln(III) являются изоструктурными одноядерными молекулярными КС с КЧ = 8, в которых лиганды Phen, 2,2'-Bipy, $C_4H_8NCS_2^-$, $PhCH_2NHCS_2^-$, NO_3^- , $i-Bu_2PS_2^-$ и $(i-PrO)_2PS_2^-$ выполняют бидентатно-циклическую функцию. Показано, что при комнатной температуре эти соединения являются парамагнетиками со степенью окисления лантанида равной +3. Для ряда комплексов установлен переход в магнитоупорядоченное состояние при 2К.

В третьей части третьей главы обсуждаются синтез, структура и свойства известных комплексов Sm(III) содержащих координированные NO_3^- ионы и азотистые гетероциклы. Данные системы были синтезированы для выяснения закономерностей влияния разных лигандов на ФЛ лантанидов. Последняя часть третьей главы посвящена собственно люминесценции КС, описанных в первых трех главах. По положению полос в спектрах фосфоресценции комплексов Gd(III) в твердой фазе при 77К были найдены величины энергий триплетных уровней $C_4H_8NCS_2^-$ и $i-Bu_2PS_2^-$. Обнаружено, что большинство синтезированных комплексов в твердой фазе при 300К обладает ФЛ в видимой области спектра и установлены некоторые корреляции "структура – интенсивность ФЛ". В частности, показано, что замена группы CS_2 на PS_2 в дитиолатных комплексах Sm с 1,10-фенантролином приводит к возрастанию интенсивности ФЛ. В ряду комплексов $[Ln(L)(C_4H_8NCS_2)_3]$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy) наибольшую интенсивность ФЛ проявляют комплексы Sm(III). Показано, что сенсibiliзирующая способность Phen и 2,2'-Bipy зависит от иона лантанида и определяется, по-видимому, шириной энергетической щели между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантанида.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания, в основном по 4-й части 3-й главы, связанной с изучением ФЛ целевых соединений:

1. В «Экспериментальной части», п. 2.2 нет подробного описания процедуры снятия спектров возбуждения и ФЛ твердых образцов. В частности непонятно, как готовились твердотельные образцы для люминесцентных исследований, какова была оптическая плотность образцов на длине волны возбуждения, насколько сильно варьировалась интенсивность света на разных длинах возбуждения в диапазоне 315-350 нм. Так как соискатель претендует на количественное сравнение интенсивности люминесценции исследуемых соединений, то процедура проведения соответствующих измерений должна быть изложена и обсуждена несколько подробнее.
2. Ряд данных, полученных методами АЭС (стр. 58-59) и люминесценции (времена и амплитуды, стр. 104, положение уровней триплетных состояний лигандов (стр. 102)), приведен с точностью, превышающей погрешность используемых экспериментальных методик.
3. Обсуждение данных ФЛ было бы продуктивнее, если были бы приведены спектры (или положения максимумов) поглощения самих лигандов и координационных соединений в

растворах. Так как ряд полученных комплексов растворимы и довольно стабильны в органических растворителях, их спектроскопия вполне может быть изучена и использована для интерпретации данных в твердой фазе. В принципе, обсуждение поглощения лигандов идет в литобзоре на стр. 35-43 и оно позволяет объяснить отмечаемое соискателем гипсохромное смещение полосы возбуждения для комплексов самария, тиберия и диспрозия при замене фенантролина на 2,2-бипиридил. Вполне возможно, что ряд наблюдаемых соискателем эффектов связан с конкуренцией за кванты света между гетероциклом и дитиолатным лигандами, а не с шириной энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантанида.

4. В диссертации не хватает схемы энергетических уровней, демонстрирующей возможные пути миграции световой энергии после возбуждения изучаемых комплексов. Имело бы смысл указать положение энергетических уровней лигандов и лантанидов в одной таблице, чтобы читатель мог легко оценить ширину энергетической щели и возможность переноса энергии по типу "лиганд" – "лиганд" и "лиганд" – "лантаноид".
5. Стр. 108 и 117 – вывод о возможности участия дитиолатных лигандов в сенсбилизации ФЛ лантанидов недостаточно обоснован. Требуется прямое подтверждение данного факта при возбуждении соответствующих комплексов лантанидов, не содержащих N-гетероцикла. Скорее всего, следует говорить о том, что некоторые дитиолатные лиганды не участвуют в перехвате энергии триплетных состояний N-гетероцикла (либо не поглощают на длине волны возбуждения), тем самым не снижая существенно эффективность сенсбилизации ФЛ лантанидов. В принципе, трактовка флуоресцентных данных нуждается в обсуждении конкуренции процессов передачи триплетной энергии с N-гетероцикла на дитиолат и соответствующий ион лантанида и возможного "эффекта внутреннего фильтра", связанного с перекрытием полос поглощения дитиолата и N-гетероцикла.
6. Возможно, что разница в эффективности ФЛ комплексов самария с фенантролином и 2,2-бипиридилом связана не с величиной энергетической щели (вывод на стр. 109-110), а с величиной квантового выхода триплетных состояний этих молекул.
7. Вывод о негативном эффекте влияния дихлорметана в сольватной оболочке комплексов (стр. 112-114) на интенсивность ФЛ комплексов лантанидов остается недостаточно обоснованным. Для сходных по строению соединений 9-11 действительно наблюдается низкая интенсивность ФЛ, но для комплексов 8 и 15, также содержащих сольватную молекулу дихлорметана, она вполне приличная. Возможно, наблюдаемый эффект связан не с акцептированием энергии возбуждения дихлорметаном, а с процессами передачи энергии в паре "гетероцикл – дитиолат".

Эти замечания не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации Ю.А. Брылевой результатов связаны с синтезом, характеристикой, изучением магнито-люминесцентных свойств около 40 комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами (из них 29 комплексов были синтезированы впервые), установлением связи люминесцентных свойств и строения данных комплексов с природой координированных лигандов. Установление таких взаимосвязей является необходимым условием для направленного поиска и синтеза активных сред для молекулярной электроники.

Исследования были проведены на высоком научном уровне с использованием целого ряда физико-химических методов: РФА, РСА, элементного анализа, термогравиметрии, оптической и ИК-спектроскопии, времяразрешенной люминесценции. Можно отметить чрезвычайно большой объем экспериментальной работы, выполненной соискателем: была отработана методика синтеза, не требующая использования инертной атмосферы и мер защиты от влаги воздуха, проведена характеристика и получена новая информация по строению и люминесцентным свойствам целого ряда комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами.

Диссертация хорошо оформлена, достаточно логично изложена и легко читается. Работы диссертанта опубликованы в ведущих российских научных журналах, докладывались на ряде российских и международных конференций. Диссертационная работа Брылевой Юлии Анатольевны удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена проблема синтеза, характеристики строения и люминесцентных свойств ряда комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами. Она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в МТЦ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИК СО РАН, ИХФ РАН, ИОНХ РАН, ИПХФЧ РАН, на химических факультетах МГУ, НГУ и СпбГУ и других организациях, занимающихся исследованиями и разработками в области координационной химии и фотоники.

с.н.с. ИХКГ СО РАН, к.х.н.

И.П. Поздняков

Подпись к.х.н. И.П. Позднякова удостоверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН, д.ф.-м.н.



Н.А. Какуткина