

ОТЗЫВ

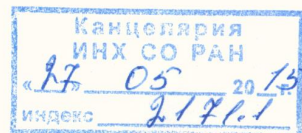
на автореферат диссертации **Брылевой Юлии Анатольевны**

«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», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Разработка подходов к получению фотолюминесцентных соединений и материалов на их основе является одной из активно развиваемых областей современной химии. В частности, координационные соединения лантанидов (Ln) с органическими лигандами относятся к весьма перспективным объектам исследований в этой области, поскольку ароматические молекулы могут выступать в качестве антенны для передачи энергии возбуждения на катион Ln. Диссертационная работа Брылевой Ю.А. посвящена изучению таких малоисследованных объектов как соединения 1,1-дитиолатных лигандов и, безусловно, актуальна и может быть востребована при разработке люминесцентных материалов. Стоит отметить, что физико-химические свойства немногочисленных 1,1-дитиолатных комплексов Ln практически не изучены. Главное препятствие, которое осложняют получение подобных соединений, заключается в трудностях экспериментальной работы, что определяется различием в природе лиганда и металлоцентра, приводящей к неустойчивости образующихся продуктов. В настоящей работе предложен подход к стабилизации такого рода соединений, предполагающий введение дополнительного N- или O-донорного лиганда в координационную сферу Ln, что позволило автору выделить серию новых 1,1-дитиолатных соединений, определить их состав, строение и физико-химические свойства. В работе представлено систематическое исследование соединений широкого ряда лантанидов. Природа заместителя, очевидно, будет оказывать существенное влияние на свойства соединений, поэтому в исследовании использовались 1,1-дитиолатные лиганды как с алифатическими (пирролидиндитиокарбамат, диизобутилдитиофосфинат-, диизопропилдитиофосфат-ионы), так и с ароматическими заместителями (бензилдитиокарбамат-ион). Кроме того, выполнено сравнение комплексов с N-донорными гетероциклическими лигандами – хелатирующими (2,2'-bpy, 1,10-phen) и мостиковыми (4,4'-bpy, 6,6'-biq). Также рассмотрены соединения, сочетающие S- и O-донорные лиганды (трифенилфосфиноксид) и комбинирующими три типа лигандов.

Необходимо отметить факт кристаллизации диссертантом первого примера координационного 1,1-дитиолатного полимера [Sm(6,6'-Biq)(i-Bu₂PS₂)₃], получение которого возможно благодаря представленным в работе эффективным методикам синтеза.

Важной с практической точки зрения частью работы является исследование фотолюминесценции (ФЛ) и магнетохимии выделенных комплексов. Установлены корреляции между природой входящих в состав комплексов лигандов и интенсивностью их ФЛ. Также для изоструктурных соединений выполнено сравнение ФЛ с разными



ионами Ln. По данным магнетохимии обнаружено, что для ряда комплексов наблюдается переход в магнитно-упорядоченное состояние при 2 К.

По мере чтения автореферата есть несколько вопросов:

- 1) Комплексы **13-15** по данным РФА аморфны, для бензолдитиокарбамат-иона не выделено ни одного продукта, охарактеризованного РСА. Каким образом контролировали чистоту продукта реакции? Возможно, помимо данных элементного анализа и ИК, не лишним было бы привлечение также данных анализа на содержание металлов (ААС, ICP).
- 2) Измеряли ли квантовые выходы ФЛ?
- 3) По части оформления не ясно, почему в ряде случаев при написании формул комплексов используются квадратные скобки, а в остальных диссертант обходится без них.

Полученные результаты достоверны и подтверждены комплексом современных методов исследования, выводы логичны и отражают суть проделанной работы. Диссертационная работа Брылевой Ю.А. «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» является фундаментальным, систематическим, целостным исследованием. Высокий уровень выполнения эксперимента и обработки данных позволил реализовать работу, актуальную для современной координационной химии.

Исходя из содержания автореферата диссертации, уровня и количества публикаций автора, а также новизны и практической значимости исследования, мы считаем, что Брылева Юлия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Старший научный сотрудник
Лаборатории химии координационных
полиядерных соединений Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
кандидат химических наук

Н.В. Гоголева

Старший научный сотрудник
Лаборатории химии координационных
полиядерных соединений Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук

М.А. Кискин

20 мая 2015 г.

Подпись руки Ю

УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ

для копирования



Гоголева Н.В. Кискина М.А.