

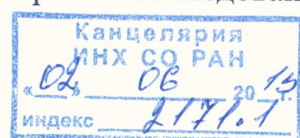
ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Брылевой Юлии Анатольевны на тему: «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.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ диссертационной работы Брылевой Ю.А. сомнений не вызывает, поскольку необходимость систематического исследования комплексов металлов с органическими лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами определяются современными практическими задачами. Повышенный интерес к получению и исследованию комплексов лантанидов с азот-, кислород- и серусодержащими лигандами обусловлен тем, что данный класс соединений обладает ценными магнитными свойствами и люминесценцией. Последнее позволяет широко использовать данные соединения в технике и медицине для создания высокоэффективных люминофоров и новых магнитных материалов. Синтез и исследование комплексов металлов с органическими лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами, является важным направлением координационной химии. В связи с этим цель диссертационной работы Брылевой Юлии Анатольевны, посвященной разработке методики синтеза, исследованию строения, магнитных свойств и фотолюминесценции комплексов лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид, является весьма важным и актуальным направлением. Работа выполнялась в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева в соответствии с планом НИР.

НОВИЗНА И НАУЧНАЯ ЦЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.

В результате проведенных исследований автором разработаны методики синтеза 29 новых координационных соединений лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид. Получены координационные соединения лантанидов, содержащие три типа лигандов состава [Ln(L)(i-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy). Выращены монокристаллы восьми соединений – представителей основных групп синтезированных комплексов, кристаллическая структура которых установлена с использованием метода рентгеноструктурного анализа, а выводы сделаны на основании данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. В результате проведенных исследований получен обширный массив данных о строении синтезированных лантанидов, а также впервые исследованы



магнитные свойства данных соединений и получены новые важные данные по фотолюминесцентным свойствам комплексов лантанидов с органическими лигандами.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. Автором разработаны методики синтеза 29 новых координационных соединений лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид, установлены структуры восьми основных представителей групп исследованных соединений, которые вошли в Кембриджский банк структурных данных и имеют фундаментальную значимость для специалистов, занимающихся в области координационной химии как в качестве справочных материалов, так и практическую при разработке люминесцентных материалов на основе лантанидных комплексов с 1,1-дитиолатными лигандами.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДОВ. Автор подробно обосновал и охарактеризовал методики синтеза 29 новых координационных соединений лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид, определил состав и строение большинства синтезированных комплексных соединений, а также их люминесцентные и магнитные свойства. Выводы по работе базируются на большом массиве экспериментальных данных, которые подтверждены методами химического, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ИК- и люминесцентной спектроскопии, магнетохимического метода. Поэтому достоверность основных результатов работы и правильность шести основных выводов диссертации (стр. 122, 123) не вызывает сомнений.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. В диссертационной работе отмечено, что комплексы лантанидов с серусодержащими лигандами относительно неустойчивы и для их стабилизации вводят в координационную сферу дополнительно N- и O-содержащие лиганды. В работе, по-видимому, следовало рассмотреть в качестве реагентов более прочные фосфор- и серусодержащие органические соединения: ди-2-этилгексилдитиофосфорную и бис(2,2,4-триметилпентил)дитиофосфорную (Суапех-301) кислоты, которые широко используются в аналитической химии и гидрометаллургии в качестве экстрагентов.

2. В диссертационной работе на стр. 64 приведена кривая ТГ комплекса 8 на воздухе, из которой видно, что данный комплекс устойчив до температуры 110 °С. В работе следовало бы рассмотреть термические свойства и других полученных лантаноидов, перспективных для использования в качестве фотолюминесцентных и магнитных материалов.

3. Установлено, что комплекс $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$, выделенный в виде мелкокристаллической твердой фазы, в отличие от крупнокристаллического комплекса, не обладает фотолюминесценцией. Следовало бы привести размер кристаллов и пояснить, чем это обусловлено.

4. В работе часто встречаются формулы растворителей MeCN, Et₄NCl, CH₂Cl₂ и др. На наш взгляд, следовало бы привести и названия данных растворителей, что облегчило бы работу с материалом диссертации.

ОБЩАЯ ОЦЕНКА РАБОТЫ.

Диссертация Брылевой Ю.А. представляет собой законченное, в соответствии с поставленными целями, исследование на актуальную тему. В ней содержится экспериментальный и теоретический материал, обладающий научной новизной и практической значимостью. В диссертации содержится новое решение актуальной задачи – синтез, строение, магнитные и фотолюминесцентные свойства комплексов лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид с целью получения комплексов, обладающих высокоэффективными магнитными и фотолюминесцентными свойствами для современной техники и медицины.

Рецензируемая работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее содержание соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по которой она представлена к защите. Работа достаточна по объему, содержит 142 страницы машинописного текста, в том числе, 68 рисунков и 22 таблицы, список литературы из 169 наименований. Сделанные автором выводы соответствуют результатам диссертационной работы, они вполне отражают новизну и достоверность полученных данных. Работа хорошо оформлена, написана четким и ясным языком. Отмеченные в отзыве замечания не затрагивают основные результаты и выводы работы.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями в области синтеза комплексов металлов с органическими лигандами и их использования в материаловедении, в том числе, в Институте общей и неорганической химии им. Курнакова РАН (Москва), Институте физико-химических проблем керамических материалов РАН (Москва), Институте геохимии и аналитической химии РАН (Москва), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Институте химии ДВО РАН (Владивосток), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (Москва), Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном техническом университете,

Институте цветных металлов (Красноярск), ФГУП «Гиредмет» (Москва), ФГУП «Гинцветмет» (Москва).

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. По теме диссертации опубликованы 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 9 докладов на конференциях.

АВТОРЕФЕРАТ. В нем достаточно полно и правильно изложены основные результаты и выводы диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Диссертационная работа Брылевой Ю.А. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей решение важной научной проблемы – синтез, строение, магнитные и фотолюминесцентные свойства комплексов лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и азотистые гетероциклы или трифенилфосфиноксид с целью получения комплексов, обладающих высокоэффективными магнитными и фотолюминесцентными свойствами для современной техники и медицины. По актуальности, поставленным задачам и высокому уровню их решения, объему проделанного эксперимента, научной новизне и значимости основных положений и выводов, а также практической важности результатов диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Брылева Юлия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия.

Юхин Юрий Михайлович
Главный научный сотрудник
Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор
630128, г. Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru
Тел. (383)233-24-10, доб. 1105

Ю.М. Юхин

Подпись Юхина Юрия Михайловича заверяю:

Учёный секретарь ИХТТМ СО РАН,
к.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер