



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Кремлевская ул., д.18, Казань, 420008  
тел. (843) 2926977, факс (843) 2924448  
email: public.mail@kpfu.ru  
ОКПО 02066730, ОГРН 1021602841391,  
ИНН/КПП 1655018018/165501001

1.06.2015 г. № 0.1.2.07.1.01-301263115

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Брылевой Юлии Анатольевны «СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ  $L_n(III)$  ( $L_n = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm$ ), СОДЕРЖАЩИХ 1,1-ДИТИОЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ И N-ГЕТЕРОЦИКЛЫ ИЛИ  $Ph_3PO$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Исследование комплексов лантанидов с органическими лигандами представляет актуальную задачу современной химии как в теоретическом плане, так и в отношении перспектив их практического применения в качестве предшественников неорганических материалов, люминесцентных и магнитных материалов, включая молекулярные магниты. Определенная новизна данной работы заключается в использовании в качестве лигандов 1,1-дитиолатов, «мягких оснований», которые образуют с ионами  $L_n^{3+}$ , «жесткими кислотами», довольно слабые комплексы, которые до сих пор были недостаточно изучены. Существенная новизна работы состоит в синтезе и исследовании гетеролигандных комплексов, содержащих в координационной сфере лантанид-ионов помимо 1,1-дитиолатов также N-гетероциклы или  $Ph_3PO$ , которые не только стабилизируют комплексы, но и способствуют увеличению эффективности их люминесценции.

Большую практическую ценность представляют разработанные соискателем методики синтеза и выращивания монокристаллов комплексов, полученные в работе данные РСА, РФА, ИК- и люминесцентной спектроскопии, а также результаты магнетохимических измерений. Все эти данные необходимы для дальнейшего развития координационной химии, в особенности, химии редкоземельных элементов.

Среди полученных результатов следует отметить синтез и исследование физико-химических свойств 29 новых соединений, включая 19 гетеролигандных комплексов с двумя типами лигандов (1,1-дитиолаты, с одной стороны, и N-гетероциклы или  $Ph_3PO$  с другой), а также 8 гетеролигандных комплексов с тремя типами лигандов ( $i-Bu_2PS_2^-$ , N-гетероциклы и нитрат-ион).



13695

Среди установленных методом PCA структур 8 комплексов особый интерес вызывает структура 1D-полимера  $[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ , первого примера полимерного соединения среди комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами. Интересно, что среди всех изученных лигандов только 6,6'-бихинолин оказывается бидентатно-мостиковым, в то время как остальные являются бидентатно-циклическими. К достоинствам работы следует отнести установление шести рядов изоструктурных комплексов на основе сопоставления данных PCA, РФА и ИК-спектроскопии.

Существенный интерес представляет результат, полученный при исследовании магнетохимии комплексов: в то время как магнитные свойства большинства изученных комплексов типичны для редкоземельных элементов (что свидетельствует о неизменности степени их окисления в присутствии 1,1-дитиолатных лигандов), комплексы  $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ,  $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  (Ln = Tb, Dy, Tm) при температуре 2 К переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

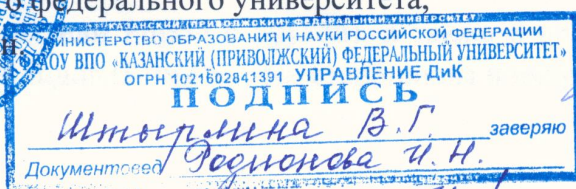
Особо следует отметить ценные сведения, полученные при исследовании фотолюминесценции (ФЛ) комплексов. Так, из спектров фосфоресценции поликристаллов комплексов Gd(III) при 77 К определены энергии возбужденных триплетных уровней лигандов Phen,  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$  и  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ . Установлены трудно предсказуемые особенности в зависимостях интенсивности фотолюминесценции комплексов от природы металлов и лигандов, например, интенсивность ФЛ для комплекса  $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  почти на порядок выше, чем в случае  $[\text{Tb}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Наиболее интересен факт регистрации в твердофазной системе  $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)] - [\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  флюоресценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ , которая не наблюдается в мелкокристаллической форме комплекса  $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ , что отнесено в работе за счет переноса энергии от Tb(III) к Eu(III).

Автореферат написан стилистически цельно, ясным языком, тщательно выверен, практически не содержит погрешностей, за исключение мелких опечаток на страницах 17 и 19.

В целом по актуальности, научной новизне, практической значимости, объему и уровню осмысления материала, полноте его опубликования, а также качеству оформления автореферата работа Юлии Анатольевны Брылевой отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, без сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.



Доцент кафедры неорганической химии  
Химического института им А.М. Бутлерова  
Казанского федерального университета,



ПОДПИСЬ  
Штырлина В.Г. заверяю  
Росмонова Ч.Н.

В.Г. Штырлин