

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова,  
профессор А.А. Федянин

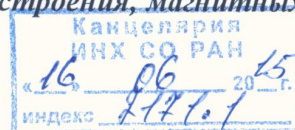


02.06.2015г.

ведущей организации Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова о диссертации **Брылевой Юлии Анатольевны** «Синтез, строение, магнитные свойства и фотолуминесценция комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N<sup>2</sup>-гетероциклы или Ph<sub>3</sub>PO», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

#### Актуальность работы

Люминесценция и магнетизм координационных соединений РЗЭ(III) являются структурно-чувствительными свойствами, на примере проявления которых можно установить корреляции между составом, строением координационных соединений и этими функциональными свойствами. Знание таких закономерностей позволяет целенаправленно варьировать состав соединения для получения материалов с требуемыми свойствами. К настоящему времени накоплен большой массив экспериментальных и даже теоретических данных по составу, строению и свойствам КС РЗЭ, проявляющих магнитные и/или люминесцентные свойства, с O- и N-донорными анионными или нейтральными лигандами. Соединения РЗЭ с серосодержащими лигандами гораздо менее изучены, их синтез осложнен меньшей прочностью связи РЗЭ-сера, чем РЗЭ-кислород/азот. Прежде всего, это связано с особенностями электронного строения и спецификой комплексообразования ионов РЗЭ, с преимущественно ионным характером связей металл-лиганд в КС РЗЭ. Однако КС РЗЭ с серосодержащими лигандами представляют интерес как для координационной химии РЗЭ, так и в перспективе выявления среди соединений с магнитными и люминесцентными свойствами. Образование связи РЗЭ –сера может привести к очень интересным закономерностям состав- строение – свойство, что позволит оценить перспективность этого класса КС РЗЭ как прекурсоров магнитных или люминесцентных материалов. В связи с этим *диссертационная работа Юлии Анатольевны Брылевой, посвященная синтезу, исследованию строения, магнитных*



*свойств и фотолюминесценции (ФЛ) комплексов РЗЭ с 1,1-дитиолатными лигандами, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.*

### **Цели и задачи работы.**

Целями диссертационной работы были синтез, исследование строения, магнитных свойств и фотолюминесценции (ФЛ) комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с пирролидиндитиокарбамат- ( $C_4H_8NCS_2^-$ ), бензилдитиокарбамат- ( $PhCH_2NHCS_2^-$ ), диизобутилдитиофосфинат- ( $i-Bu_2PS_2^-$ ), диизопропилдитиофосфат-ионами ( $(i-PrO)_2PS_2^-$ ) и азотистыми гетероциклами или трифенилфосфиноксидом ( $Ph_3PO$ ). В качестве азотсодержащих лигандов были выбраны 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридин (2,2'-Bipy), 4,4'-бипиридин (4,4'-Bipy), 6,6'-бихинолин (6,6'-Biq).

Выбор лигандов продуман и обоснован. На примере дитиокарбаматов, дитиофосфинатов и дитиофосфата есть возможность проследить не только влияние замены атома азота на атом фосфора, но и природы заместителей при этих атомах на протекание синтеза, строение, магнитные и люминесцентные свойства КС РЗЭ. Среди лантанидов выбраны элементы, соединения которых могут люминесцировать и проявлять интересные магнитные свойства. В выбранном ряду нейтральных лигандов, участвующих в образовании разнолигандных комплексов (РЛК), варьируется ароматичность и расположение донорных лигандов, включение в круг объектов трифенилфосфиноксида (ТРПО) позволяет проследить влияние кардинального изменения природы нейтрального лиганда на строение и люминесцентные свойства РЛК.

Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка методов синтеза комплексов Ln(III), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или ТРПО;
- получение данных о составе и строении синтезированных соединений с помощью элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа;
- исследование магнитных свойств соединений;
- изучение фотолюминесценции соединений, установление зависимости интенсивности ФЛ от состава и строения комплексов.

### **Содержание диссертационной работы.**

Диссертационная работа Ю.А. Брылевой содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня.



Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** диссертации содержит обзор литературы (131 ссылка, всего 169 ссылок), в котором приведены методы синтеза, данные по исследованию структуры и физико-химическим свойствам КС лантанидов с дитиокарбамат-, дитиофосфинат- и дитиофосфат-лигандами. В специальном разделе обзора литературы рассмотрены публикации, посвященные исследованию фотолюминесцентных свойств этих соединений. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

**Во второй главе** описаны основные детали экспериментальной части работы. В ней приведены данные по использованным реактивам, оборудованию, методам исследования, методики синтеза КС, методики получения их монокристаллов комплексов и основные кристаллографические характеристики. Описаны методики магнитных и спектральных измерений.

**Третья глава** является основной, поскольку в ней приведены и обсуждены результаты синтеза, определения строения, магнитных свойств и фотолюминесценции полученных КС.

Диссертацию завершают разделы **«Основные результаты и выводы»** и **«Заключение»**, в которых автор суммировала основные достижения работы и установленные корреляции.

**В результате проведенного исследования** Ю.А. Брылевой получен громадный по объему массив новых экспериментальных данных, систематизация и обобщение которых позволили выявить особенности синтеза, установить закономерности изменения состава, строения, магнитных и люминесцентных свойств в рядах синтезированных соединений лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами.

**Достоверность и надежность** полученных результатов и установленных корреляций подтверждена совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых логичен и адекватен поставленным в работе задачам.

**В качестве наиболее значимых и новых результатов** можно указать следующее:

- предложены методики синтеза трех типов комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и диаминовые гетероциклы или трифенилфосфиноксид, реализация которых не требует абсолютных условий;
- синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии, РФА 29 новых КС Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с 1,1-дитиолатными лигандами — два тетракис-комплекса, 19 разнолигандных комплексов, содержащих 1,1-дитиолатные и



диаминовые гетероциклические лиганды или TPPO, восемь разнолигандных комплексов  $[Ln(L)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$  ( $Ln = Sm, Tb, Dy, Tm$ ;  $L = Phen, 2,2'$ -Bipy);

- методом РСА определены кристаллические структуры восьми соединений – представителей основных типов, полученных в работе КС. На основе совокупности данных РСА, РФА и ИК спектроскопии выявлены шесть групп изоструктурных комплексов;

- магнетохимическим методом показано, что при 300К десять изученных комплексов Sm, Eu, Tb, Dy, Tm являются парамагнетиками. Найденные зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  в интервале температур 2–300К характерны для комплексов изученных ионов  $Ln^{3+}$ . Установлено, что при 2К комплексы  $[Tb(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$ ,  $[Dy(2,2'$ -Bipy) $(C_4H_8NCS_2)_3] \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ,  $[Ln(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$  ( $Ln = Tb, Dy, Tm$ ) переходят в магнитно-упорядоченное состояние;

- по спектрам флуоресценции твёрдых комплексов Gd(III) при 77К проведена оценка величин энергий триплетных уровней ионов  $C_4H_8NCS_2^-$  и  $i-Bu_2PS_2^-$ , равных 18900 и 22520  $см^{-1}$ , соответственно;

- получен большой массив экспериментальных данных по фотолюминесценции 1,1-дителилатных КС лантанидов, анализ которых позволил выявить новые люминесцирующие КС лантанидов и закономерности, связывающие состав, строение и фотолюминесцентные свойства изученных типов соединений лантанидов с серосодержащими лигандами.

**Общие выводы** диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором экспериментального исследования.

**Практическая значимость** диссертационной работы связана с разработанными автором методиками синтеза разнолигандных 1,1-дителилатных комплексов Ln(III), содержащих N- и O-донорные лиганды. Предложенные можно рекомендовать для целенаправленного получения новых соединений РЗЭ с серосодержащими лигандами, в том числе и люминесцирующих КС. Результаты РСА и магнитных измерений представляют интерес как справочные материалы и могут быть использованы в учебных курсах координационной химии. Важное практическое значение имеют результаты, полученные при изучении фотофизических свойств КС лантанидов с 1,1-дителилатными лигандами, поскольку в работе показана целесообразность и перспективность дальнейшего развития этого направления с целью создания новых люминесцентных материалов.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. Обзор литературы. Большое число методик и результатов синтеза, приведенное для каждого 1,1-дителилатного лиганда, следовало бы скомпоновать не только по типам



соединений, но по использованным внутри одного типа синтетическим приемам. Некоторые данные можно было бы суммировать в таблицу.

2. На с.62 указано, что *«разработанная в данной работе методика позволила получить тетракис-комплекс I в воздушной атмосфере без обезвоживания реагентов и растворителей. Полученный комплекс устойчив на воздухе длительное время.»* Автору следовало бы указать, что усовершенствовали в этой методике.

3. С.62 и далее. Синтез комплексов 2–7 и далее аналогичных РЛК - *«Дитиокарбаматная соль была взята в небольшом избытке с целью увеличения выходов комплексов»*. Соотношение лантанид : дитиокарбамат составляло 1:4. А разве при таком не образуются тетракис-соединения? Наверно, следовало бы обсудить этот момент с точки зрения конкуренции лигандов. Происходит ли образование РЛК при добавлении нейтрально лиганда к тетракис-комплексам?

4. В работе следовало бы привести в приложении все значения длин и углов связи в полученных структурах соединений, что позволило бы читателю оценить влияние геометрии лиганда на структуру комплекса, и привести параметры, на основании значений которых была определена геометрия координационных полиэдров - искажённый тригональный додекаэдр или искаженная квадратная антипризма.

5. С. 90. *«Видно, что при переходе от комплекса Tb(III) к комплексу Tm(III) длины всех связей несколько увеличиваются (табл. 13).»* - следовало бы дать объяснение, почему в комплексе туллия радиус которого меньше(0.99Å), чем радиус тербия(1.04Å), длины связей больше.

6. Из текста диссертации не очень ясно, какую интенсивность сравнивали в спектрах люминесценции. Определяли ли интегральную интенсивность?

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Ю.А. Брылевой. Это серьезное и детальное исследование, компоненты которого (синтез, кристаллические структуры, магнитные свойства, фотолюминесценция) органично дополняют друг друга.

### **Заключение**

Диссертационная работа Ю.А. Брылевой является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. В работе решена задача синтеза новых КС лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами, определено их строение, охарактеризованы магнитные свойства, выявлены люминесцирующие соединения лантанидов серосодержащими лигандами.

Результаты работы опубликованы в 7 статьях в российских журналах (список ВАК), доложены на девяти всероссийских и международных конференция.

Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

С результатами диссертационной работы Брылевой Ю.А. следует ознакомить специалистов Института фотохимии РАН, ИМОХ РАН, ФИАН им.П.Н. Лебедева РАН, ИОФАН им. А.М.Прохорова РАН, ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, РХТУ, СПбГУ, ДВГУ, Физико-химический Институт им. А.В. Богатского НАН Украины, РНЦ «Курчатовский институт».

Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Брылева Юлия Анатольевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Материалы диссертации заслушаны и обсуждены на научном коллоквиуме лаборатории химии координационных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (26 мая 2015г. протокол № 21)

Зам. зав. лабораторией химии координационных соединений  
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
д.х.н., профессор  
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,  
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет  
Телефон: +7(495)939383  
Электронный адрес: kuzmina@inorg.chem.msu.ru

Кузьмина Н.П.

Секретарь научного коллоквиума лаборатории  
химии координационных соединений,  
к.х.н.

Долженко В.Д.

Зам. декана химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
д.х.н., профессор

Тишков В.И.