

О Т З Ы В

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

Синтез и исследование лантаноидных комплексов является одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной координационной химии. Эти соединения, благодаря их уникальным люминесцентным и магнитным свойствам, сейчас широко применяются для создания высокоэффективных люминесцентных и магнитных устройств. Особый интерес представляют комплексы, образованные катионами лантаноидов Ln³⁺ – типичными жёсткими кислотами Льюиса – и органическими лигандами с донорными атомами, проявляющими свойства мягких кислот Льюиса. Исследование такого рода комплексов позволит, с одной стороны, выявить взаимосвязь типа “строение – свойства”, а с другой – найти новые более эффективные люминесцентные и магнитные материалы.

Именно в этой актуальной области выполнена работа Брылевой Ю.А., посвященная синтезу и исследованию фотолюминесцентных и магнитных свойств комплексов Sm(III), Gd(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с 1,1-дитиолатными лигандами (дитиокарбамат-, дитиофосфинат-, дитиофосфат-, ксантогенат-анионы) и N,N'-гетероциклами (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, 4,4'-бипиридин и 6,6'-бихинолин) или трифенилфосфиноксидом. Выбор указанных металлов обусловлен, во-первых, тем, что полосы испускания их люминесценции лежат в видимой области спектра и, во-вторых, перспективностью исследования их магнитных свойств. Со-лиганды – люминофорные N,N'-гетероциклы – тоже выбраны не случайно: их координация с катионами Sm³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Tm³⁺ может привести к ожидаемому увеличению эффективности люминесценции образующихся комплексов.

Соискателем синтезирован представительный ряд комплексов Sm³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Tm³⁺, среди которых:

– 2 *тетраakis*-комплекса NH₄[Gd(C₄H₈NCS₂)₄] и Et₄N[Gd(*i*-Bu₂PS₂)₄];

– 19 разнолигандных комплексов на основе 1,1-дитиолатов [C₄H₈NCS₂⁻, BnNHCS₂⁻, *i*-Bu₂PS₂⁻ и (*i*-PrO)₂PS₂⁻ анионы] и N,N'-гетероциклов (Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, 6,6'-Biq) или Ph₃PO;

– и 8 комплексов типа [Ln(L)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy).

Для решения поставленных структурных задач автор широко использует современные физико-химические методы исследования. Так, структура полученных комплексов надежно установлена с привлечением рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Количественный же состав подтвержден методами парофазной осмометрии и элементным анализом. Термическая деградация синтезированных образцов исследована термогравиметрически. Методом твердотельной люминесцентной спектроскопии определены такие практически важные характеристики как полосы поглощения, возбуждения и испускания люминесценции, установлена ее относительная интенсивность. Наконец, изучена температурная зависимость эффективного магнитного момента полученных комплексов.

В итоге диссертантом были установлены следующие важные закономерности:

- все синтезированные комплексы – одноядерные, за исключением 1D-полимера $[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ – первого координационного полимера Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами. В комплексах с 1,1-дитиолатными лигандами атомы Ln имеют КЧ = 8. $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и NO_3^- анионы, а также Phen и 2,2'-Bipy – бидентатные лиганды. 6,6'-Дихинолин выступает как бидентатно-мостиковый лиганд.
- при 300 К комплексы являются парамагнетиками. Установлено, что при 2 К комплексы $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Tb, Dy, Tm) переходят в магнитно-упорядоченное состояние.
- из спектров фосфоресценции твёрдых фаз комплексов Gd(III) при 77 К найдены величины энергий триплетных уровней ионов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, равные 18900 и 22520 см^{-1} , соответственно.
- большинство синтезированных комплексов в твёрдой фазе при 300 К обладает ФЛ в видимой области спектра. В комплексах $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (L = Phen, 2,2'-Bipy), Phen проявляет большую сенсibiliзирующую способность по отношению к Sm(III) и Tm(III), чем 2,2'-Bipy; напротив, для комплексов Dy(III) наиболее эффективным сенсibiliзатором ФЛ является 2,2'-Bipy, а для соединений Tb(III) сенсibiliзирующая способность Phen и 2,2'-Bipy примерно одинакова.

Отметим, что синтезированные диссертантом оригинальные комплексы, помимо их фундаментальной новизны, представляют и практический интерес как перспективные рабочие материалы для создания OLED-устройств.

В целом, Ю.А. Брылевой представлено интересное многоплановое исследование, заметно обогатившее синтетическую и структурную координационную химию как лантаноидов, так и 1,1-дитиолатов. Эта

диссертационная работа хорошо апробирована: список публикаций, отражающий содержание автореферата, включает 7 статей в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК, а также тезисы 9 докладов на различных конференциях.

Таким образом, диссертация Ю.А. Брылевой по новизне, объему и научному уровню отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Научный руководитель ФГБУН Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ),
д.х.н., академик РАН

Б.А. Трофимов

Ведущий научный сотрудник
лаборатории неперехватных гетероатомных соединений ИрИХ,
д.х.н.

А.В. Артемьев

ФГБУН Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
Тел.: + 7 (3952) 42-24-23;
E-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Подписи академика РАН Б.А. Трофимова и в.н.с. А.В. Артемьева заверяю

