

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Брылевой Юлии Анатольевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК,

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 15 октября 2015 года № 14

О присуждении *Брылевой Юлии Анатольевны*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*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 Rh₃PO*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *25 марта 2015 г., протокол № 6*, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Брылева Юлия Анатольевна*, 1989 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН в должности инженера 1 кат. В период подготовки диссертации с октября 2011 г. по сентябрь 2014 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2011 году соискатель окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор *Ларионов Станислав Васильевич* работает в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

Юхин Юрий Михайлович, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель группы синтеза порошковых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Поздняков Иван Павлович, гражданин Российской Федерации, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск – дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) в своем **положительном заключении**, составленном ведущим научным сотрудником лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова **д.х.н., профессором Кузьминой Наталией Петровной**, и утвержденном проректором МГУ имени М.В. Ломоносова, **д.ф.-м.н., профессором Федяниным Андреем Анатольевичем**, указала, что «...Диссертационная работа Ю.А. Брылевой является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. В работе решена задача синтеза новых комплексных соединений лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами, определено их строение, охарактеризованы магнитные свойства, выявлены люминесцирующие соединения лантанидов с серосодержащими лигандами». Отзыв о диссертационной работе Брылевой Ю.А. обсужден и утвержден на научном коллоквиуме лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (протокол № 21 от 26 мая 2015 г.).

По теме диссертации соискатель имеет 7 опубликованных работ в рецензируемых российских журналах, входящих в перечень ВАК РФ, все публикации входят в систему цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 50 стр. (3,2 печ. л.), 9 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Усков Е.М., Рахманова М.И., Алексеев А.В., Ларионов С.В. Синтез, строение и фотолюминесценция разнолигандных комплексов $\text{Ln}(\text{L})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Vipy}$) // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, № 11. – С. 755-764.
2. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Усков Е.М., Глинская Л.А., Антонова О.А., Ларионов С.В. Синтез и фотолюминесценция разнолигандных комплексов $\text{Sm}(\text{III})$, содержащих азотистые гетероциклы ($\text{Phen}, 2,2'\text{-Vipy}$), анионы $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$, NO_3^- . Кристаллическая структура соединения $\text{Sm}(2,2'\text{-Vipy})_2(\text{NO}_3)_3$ // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 41-45.
3. Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Корольков И.В., Богомяков А.С., Рахманова М.И., Наумов Д.Ю., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. Структура сольвата $\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Магнитные свойства и фотолюминесценция

На автореферат диссертации поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные, 8 отзывов – с замечаниями. Отзывы поступили: от **к.х.н. Гоголевой Н.В.** и **д.х.н. Кискина М.А.**, старших научных сотрудников лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва; от **д.х.н. Зайцева Б.Е.**, профессора кафедры общей химии факультета физико-математических и естественных наук ФГБОУ ВПО «Российского университета дружбы народов», г. Москва; от **д.х.н. профессора Иванова А.В.**, заведующего лабораторией химии флотационных дитиореагентов и минеральной поверхности, и **к.г.-м.н. Лосевой О.В.**, ведущего научного сотрудника ФГБУН Института геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск; от **д.х.н., профессора Ломовой Т.Н.**, заведующей лабораторией синтеза и реакционной способности металлопорфиринов в растворах ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново; от **д.х.н. Метелицы А.В.**, заведующего лабораторией фотохимии, директора НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВПО «Южного федерального университета» и **к.х.н. Бурлова А.С.**, главного научного сотрудника, заведующего отделом химии координационных соединений НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВПО «Южного федерального университета», г. Ростов-на-Дону; от **д.х.н. Михайлова О.В.**, профессора кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО «Казанского национального исследовательского технологического университета», г. Казань; от **д.х.н., профессора Ткачёва А.В.**, заведующего лабораторией терпеновых соединений ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск; от **д.х.н., академика РАН Трофимова Б.А.**, научного руководителя ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, и **д.х.н. Артемьева А.В.**, ведущего научного сотрудника лаборатории неопределённых гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск; от **д.х.н. Фурсовой Е.Ю.**, ведущего научного сотрудника ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск; от **к.х.н. Штырлина В.Г.** старшего научного сотрудника, доцента кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанского федерального университета», г. Казань; от **д.х.н., профессора Пасынского А.А.**, заведующего лабораторией химии обменных кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва; от **д.х.н., профессора Ефименко И.А.**, главного научного сотрудника лаборатории химии легких элементов и кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва.

Замечания к автореферату относятся к использованным терминам, некоторые замечания обусловлены ограниченным его объемом, большинство замечаний носят рекомендательный или уточняющий характер. Замечаний к защищаемым положениям и выводам нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что по научному уровню, значимости результатов и общему объему исследований диссертационная работа Ю.А. Брылевой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ю.А. Брылева – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области координационной химии и исследования физико-химических свойств комплексных соединений, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза 29 новых координационных соединений; в их число входят разнолигандные комплексы Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащие два типа лигандов: 1,1-дитиолатные лиганды (ионы C₄H₈NCS₂⁻, PhCH₂NHCS₂⁻, *i*-Bu₂PS₂⁻, (*i*-PrO)₂PS₂⁻) и азотистые гетероциклы (1,10-фенантролин (**Phen**), 2,2'-бипиридин (**2,2'-Bipy**), 4,4'-бипиридин (**4,4'-Bipy**), 6,6'-бихинолин (**6,6'-Biq**)) или трифенилфосфиноксид (**Ph₃PO**), координационные соединения состава [Ln(L)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy), имеющие три типа лигандов, тетракис-комплексы NH₄[Gd(C₄H₈NCS₂)₄] и Et₄N[Gd(*i*-Bu₂PS₂)₄];

установлены методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**) кристаллические структуры 8 соединений; на основании данных рентгенофазового анализа (**РФА**) и инфракрасной (**ИК**) спектроскопии сделаны выводы о строении остальных соединений;

найденно, что при 300К комплексы являются парамагнетиками; *обнаружено*, что зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для соединений [Ln(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] и [Ln(2,2'-Bipy)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm), [Ln(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm) в интервале температур 2–300К характерны для комплексов ионов Ln³⁺;

установлено, что соединения [Tb(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃], [Dy(2,2'-Bipy)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂, [Ln(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (Ln = Tb, Dy, Tm) при 2К переходят в магнитно-упорядоченное состояние;

найденно, что большинство полученных соединений в твёрдой фазе при 300К обладает фотолюминесценцией (**ФЛ**) в видимой области спектра; из спектров фосфоресценции комплексов Gd³⁺ *определены* величины энергий триплетных уровней лигандов C₄H₈NCS₂⁻ и *i*-Bu₂PS₂⁻;

установлены зависимости интенсивности ФЛ соединений от природы Ln, типа 1,1-дитиолатного и N-, O-содержащих лигандов, числа 1,1-дитиолатных лигандов, входящих в состав комплексов;

при исследовании ФЛ системы $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]-[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ *найденно*, что происходит перенос энергии от Tb(III) к Eu(III).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработаны методики получения большой группы новых устойчивых комплексов ряда лантанидов (жесткие кислоты по принципу Пирсона) с 1,1-дитиолатными лигандами (мягкие основания) и N-, O-донорными лигандами;

методом РСА *установлены* кристаллические и молекулярные структуры ряда комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами и N-донорными лигандами, симметрии координационных полиэдров и способы координации $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, NO_3^- -ионов и молекул Phen, 2,2'-Bipy, 6,6'-Biq;

впервые с помощью магнетохимического метода в интервале температур 2–300К *получены* данные о магнитных свойствах ряда комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами; для нескольких комплексов *обнаружено* магнитное упорядочение при 2К;

получена информация о величинах энергий триплетных электронных уровней лигандов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$;

с помощью метода люминесцентной спектроскопии *обнаружено*, что большинство синтезированных соединений в твёрдой фазе при 300К проявляют фотолюминесценцию в видимой области спектра; *выявлены* корреляции состав – строение – фотолюминесцентные свойства.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработанные методики синтеза устойчивых люминесцирующих разнолигандных 1,1-дитиолатных комплексов Ln(III) с дополнительными N- и O-донорными лигандами-флуорофорами могут быть использованы химиками-синтетиками для целенаправленного получения новых люминесцирующих материалов. Результаты РСА, которые вошли в Кембриджский банк структурных данных, а также данные о магнитных свойствах полученных комплексов могут быть использованы как справочные материалы.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечены тщательным планированием и проведением экспериментов, использованием современных физико-химических методов исследования, позволивших получить согласующиеся результаты.

Личный вклад соискателя состоит в том, что автором были разработаны методики синтеза новых комплексных соединений, найдены условия выращивания монокристаллов, пригодных для РСА, подготовлены образцы для физико-химических исследований. Интерпретация данных химического анализа, РФА, РСА,

магнетохимических измерений, ИК- и люминесцентной спектроскопии, подготовка публикаций по теме диссертационной работы выполнена соискателем совместно с соавторами. Автор принимал непосредственное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов.

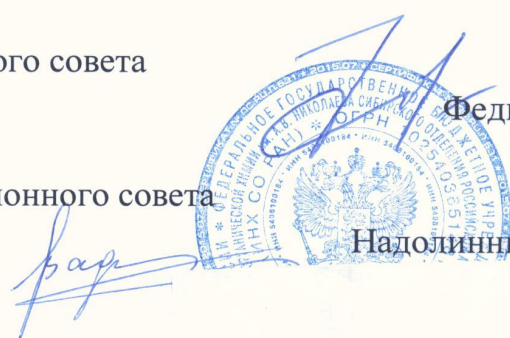
Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *15 октября 2015 г., протокол №14* пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу по синтезу координационных соединений лантанидов(III), содержащих 1,1-дитиолатные и N-,O-донорные лиганды, – перспективных объектов для создания люминесцирующих материалов, и принял решение присудить *Брылевой Юлии Анатольевне* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 26 (двадцать шесть), против присуждения учёной степени – 0(нет), недействительных бюллетеней – 0(нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН, профессор

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

15.10.2015 г.



Федин Владимир Петрович

Надолинный Владимир Акимович