

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Браги Елены Владимировны «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Актуальность и практическая значимость. Диссертация Браги Елены Владимировны «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства» посвящена синтезу, исследованию структуры и свойств новых координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов с целью их применения в качестве потенциальных эмиттеров синего излучения в электролюминесцентных устройствах. В последнее время поиск новых материалов, обладающих фото- и электролюминесцентными (ФЛ и ЭЛ) свойствами, вызывает большой как научный, так и практический интерес, в связи с созданием новых поколений электрооптических устройств - информационных устройств, высокоэффективных источников освещения и т.д. Эти материалы должны удовлетворять ряду жестких эксплуатационных условий и, соответственно, обладать такими характеристиками как термическая устойчивость, легкость получения однородных наноразмерных пленок, высокая эмиссией, долговечность эксплуатации. Немаловажную роль для промышленного производства таких материалов также играет простота синтеза и дешевизна их изготовления. Традиционные неорганические и органические материалы вышли, к настоящему времени, на известный предел функциональных возможностей. В связи с этим ведется поиск новых гибридных металлоорганических материалов на основе координационных соединений металлов, обладающих вышеперечисленными функциональными

свойствами. Многообразие органических лигандов и возможность их модификации путем введения различных заместителей, позволяет получать комплексы металлов с необходимыми свойствами. Среди таких соединений можно выделить азометиновые комплексы цинка, обладающие рядом характеристик, выгодно отличающих их по сравнению с люминофорами, например, на основе комплексов иридия или платины. Прежде всего, это простота синтеза, хорошие пленкообразующие свойства, дешевизна металла комплексообразователя. Кроме того, многие комплексы цинка люминесцируют в синей области спектра, что наиболее востребовано для создания полноцветных органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ или OLED). В связи этим целенаправленный поиск новых люминесцентных координационных соединений цинка, которому посвящена диссертационная работа Браги Е.В., является *актуальной и практически важной* задачей химии координационных соединений.

Основной целью данного диссертационного исследования являлось синтез и исследование структуры и свойств координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов как потенциальных эмиттеров синего излучения в ОЭЛУ. Для достижения поставленной цели диссертантом были: синтезированы азометиновые производные на основе 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она и комплексы цинка на их основе; для всех полученных соединений установлены состав и кристаллическое строение; изучены их ФЛ и ЭЛ свойства; созданы ОЭЛУ на основе синтезированных комплексов и определены их характеристики в качестве эмиттеров или проводящих слоев.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 118 страницах, включая 53 рисунка, 13 таблиц, списка основных 7 публикаций по теме диссертации и 108 наименований цитируемой литературы.

Во *Введении* даётся краткий обзор проблематики исследования, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются её цели и задачи, новизна, практическая значимость, научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы, включающему обобщение литературных данных об азометинах, способах их координации, и свойствах координационных соединений цинка на их основе.

Во второй главе диссертации «Материалы и методы исследования» описаны методики синтеза и идентификации лигандов, координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов. Проведено описание экспериментальных методов исследования синтезированных соединений, которые включали: элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, электронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, спектроскопию возбуждения и люминесценции, электрохимические характеристики и электролюминесценцию.

В основной третьей главе «Обсуждение результатов» представлены результаты выполненного исследования и анализ строения и свойств новых соединений.

В *Заключение* автор сделал обобщающие выводы своего исследования, которые в кратком виде были представлены как **научные положения, выносимые на защиту**.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации Браги Е. В., обеспечивается в достаточной мере за счет:

- 1) успешного применения диссертантом апробированных комплементарных методов исследования;
- 2) использованием современных измерительных приборов;
- 3) корректной математической обработкой экспериментальных

данных;

4) представительным объемом экспериментального материала и достоверной оценкой полученных результатов;

5) отсутствием противоречий при сравнении полученных в диссертационной работе результатов, опубликованных в рецензируемых изданиях, с результатами других исследователей, которые представлены в зарубежных и отечественных работах,

В результате выполненного научного исследования были получены следующие результаты, которые легли в основу **научных положений, выносимых на защиту:**

1. Молекулярный дизайн, методики синтеза, структурные и спектральные данные 25 координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, демонстрирующих в твердом состоянии интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра.

2. Дискретное молекулярное строение координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в сочетании с высокой термической стабильностью позволяет использовать вакуумное напыление для создания тонких пленок на их основе.

3. Наличие водородных связей и стэкинг-взаимодействий приводит к реализации эксимерных переходов, что проявляется в виде появления дополнительных полос в спектре и смещении положения максимумов излучения при изменении длины волны возбуждения.

4. Многослойные OLED устройства, созданные на основе синтезированных комплексов, проявляют интенсивную электролюминесценцию в синей области спектра, и демонстрируют рекордные для данного класса эмиттеров показатели эффективности и яркости.

Полученные научные результаты, и сформулированные на их основе научные положения, хорошо соответствуют поставленным целям и обладают несомненной *фундаментальной и практической научной ценностью*.

Научная новизна представленных в диссертации результатов определяются их оригинальностью. Разработаны и оптимизированы условия синтеза 25 новых координационных соединений цинка с различными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, которые охарактеризованы по данным элементного анализа, ЯМР, РСА, ТГ, ИК- и масс-спектропии, циклической вольт-амперометрии, исследованы их ФЛ свойства. На основе синтезированных в работе комплексов цинка получены 5 ЭЛ ячеек с рекордными, для соединений данного класса показателями эффективности и яркости. Сформулированы рекомендации по методам улучшения световых параметров изготовленных устройств.

Основными научными достижениями, полученными при выполнении диссертационной работы, являются: синтез систематического ряда новых азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она и координационных соединений цинка на их основе, структуры и свойства которых были тщательно исследованы; указанные комплексы цинка продемонстрировали очень высокие показатели квантовых выходов ФЛ до 55 %; изготовленные на их базе электролюминесцентные устройства показали рекордные среди цинковых комплексов показатели яркости (более 17000 кд/м²) и эффективности (более 5%), что делает их перспективными материалами для создания OLED.

Тем не менее, как любая большая научная работа, данная диссертация не лишена некоторых недостатков при ее оформлении.

Замечания

1. Стр.69. Автором приведены значения максимумов эмиссии для соединений 9 – 15 (комплексов цинка и соответствующих азометинов).

Показано, что во всех случаях наблюдается гипсохромный сдвиг положения максимумов ФЛ для комплексов по сравнению с азометинами в твердом теле, хотя исходя из уменьшения для комплексов энергетической ширины щели ВЗМО-НСМО, должен наблюдаться батохромный сдвиг. Причиной наблюдаемого явления автором связывается с таутомерными переходами лиганда при координации. В качестве доказательства приводится ссылка на работу Котовой О.В. [62], где были сделаны квантово-химические расчеты. Однако, такой вывод не является однозначным, так как в этой работе ширина щели азометинов обоих таутомеров была выше чем ширина щели их комплексов, указывая, что должен наблюдаться батохромный сдвиг, в отличие от эксперимента, где он был гипсохромным. Поэтому, вывод об однозначной корреляции между ширинами щелей исходного азометина и комплекса и направления сдвига максимумов полос ФЛ не является однозначным.

2. На стр. 84 приведен интересный факт, что в зависимости от дисперсности измеряемого образца (16) квантовый выход ФЛ может меняться от 5.1 до 31%, что вызывает вопрос о значениях квантовых выходов ФЛ для других образцов 17-25, приведенные в табл. 10.
3. В работе есть небольшое число неудачных выражений (свободные лиганды, стр. 83 «ВЗМО-2 и ВЗМО-3 стабилизируют димеры», а также есть замечания к оформлению рисунков. Например, желательно чтобы цвет линий, отображающих спектры поглощения и эмиссии азометинов, совпадал, хотя во многих случаях это не так (рис.31, 32, 41 и т.д). Нет единообразия в использовании английских и русских сокращений терминов и единиц измерений (НВМО-LUMO, ВЗМО-НОМО, эВ- eV, lm/W, Кд/м² и т.д.).

Однако указанные замечания никоим образом не снижают общую высокую оценку проделанной работы и ее высокую научную и практическую ценность.

Заключение

Диссертационная работа Браги Елены Владимировны актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы позволяют охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста в области неорганической химии. Основные результаты диссертационного исследования представлены в 7 высокорейтинговых международных и отечественных реферируемых изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science. Выводы по диссертации логически обоснованы и соответствуют основным результатам исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. - неорганическая химия в пунктах 1-3, 5-7: 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений»; 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные»; 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием сделать вывод, что диссертационная работа Браги Елены Владимировны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости. полностью соответствует критериям п.п. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842 «О Порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор Брага Елена Владимировна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

14.03.2023 г.

Согласен на обработку моих персональных данных

А.С. Бурлов — **Бурлов Анатолий Сергеевич**

кандидат химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия),

доцент,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования «Южный федеральный университет», Научно-

исследовательский институт физической и органической химии

главный научный сотрудник,

официальный оппонент

(Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2,

тел. +7(863)297-51-89; e-mail: asburlov@sfedu.ru)

Подпись А.С. Бурлова заверяю.

Директор НИИ ФОХ ЮФУ

доктор химических наук



А.В. Метелица