

«Утверждаю»

И.о. проректора по научной работе и
инновациям федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

д.т.н. Сафин Руслан Рушанович



03 _____ 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

на диссертацию Браги Елены Владимировны

«Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она:
синтез, строение и люминесцентные свойства», представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Диссертация «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства» выполненная Брагой Е.В. посвящена разработке методов синтеза, а также исследованию строения и физико-химических свойств координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилрпиразол-5-онов. Интерес к подобным объектам определяется перспективами использования этих соединений в качестве эмиссионной основы электролюминесцентных устройств, отвечающих за генерацию синего излучения. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию координационной химии азометинов, в которых системно исследованы комплексные соединения производных 3-метил-1-фенил-4-ацилрпиразол-5-онов в качестве люминесцентных материалов остается крайне незначительным, что ограничивает внедрение в практику таких соединений. Учитывая выше

сказанное, актуальность исследования, представленной в диссертации Е.В. Браги, является несомненной.

Соискателем синтезирован представительный ряд координационных соединений с несколькими типами оснований Шиффа, установлены особенности координации таких органических лигандов, детально исследованы фото- и электролюминесцентные свойства комплексов, проанализирована взаимосвязь между составом и строением координационных соединений их свойствами. Полученные результаты представляют не только фундаментальный интерес, но и позволяют расширить область практического применения комплексов, в первую очередь для создания полноцветных электролюминесцентных устройств.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 108 источников и двух приложений. Работа изложена на 118 страницах печатного текста. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ., среди которых: *Dyes and Pigments*, *Journal of Physical Chemistry C*, *Polyhedron*, *Journal of Luminescence*. Основные положения работы представлены на 5 конференциях всероссийского и международного уровней.

Во введении и первой главе соискатель обосновывает актуальность темы, определяет цель и задачи исследования, показывает новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре проанализированы современные данные об азометинах, способах их координации, и свойствах координационных соединений цинка на их основе. Обзор непосредственно связан с темой диссертации и позволяет четко определить тематику и объекты исследования.

Во второй главе описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений. Указаны физико-химические методы исследования состава строения и свойств синтезированных соединений. Следует отметить, что на всех этапах исследования были использованы современные методы, обеспечивающие достоверность полученных результатов, как при определении строения, так и свойств исследуемых объектов. Обращает на себя высокий уровень кооперации при проведении исследования с ведущими научными центрами Российской Федерации, Австрии, Чехии, Швеции и Украины.

В третьей главе представлены результаты исследования строения и фотофизических свойств координационных соединений на их основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ациллпиразол-5-онов. Третья

глава структурирована по типу аминов, используемых при получении соответствующих азометинов и комплексов на их основе.

Проведенные исследования позволили успешно разработать и реализовать синтез и охарактеризовать новый тип люминофоров на основе координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов. Представленные результаты содержат все необходимые для идентификации состава и строения полученных соединений данные. Детально проанализированы спектральные характеристики синтезированных координационных соединений, как в растворах, так и в твёрдом состоянии. Выполнен теоретический анализ, объясняющий особенности спектров фотolumинесценции. Приведены данные о строении и свойствах, созданных на базе координационных соединений, электролюминесцентных устройств, демонстрирующих рекордные среди цинковых комплексов показатели яркости (более 17000 Кд/м²) и эффективности (более 5%).

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке и реализации целенаправленного молекулярного дизайна люминофоров, излучающих в заданном спектральном диапазоне и возможности осуществлять тонкую настройку фотофизических параметров (квантовый выход, время жизни положение максимума излучения).

Полученные в результате работы соединения показали себя как перспективные материалы для создания синих электролюминесцентных устройств с рекордными для азометиновых комплексов показателями яркости. Синтезированные комплексы могут быть рекомендованы для промышленного использования при создании синих OLED. Установленные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических материалов.

Научная новизна работы

В результате выполнения диссертационного исследования соискателем разработаны и оптимизированы условия синтеза координационных соединений цинка с различными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Получены и охарактеризованы по данным элементного анализа, ЯМР, РСА, ТГ, ИК- и масс-спектрологии, циклической вольт-амперометрии 25 новых координационных соединений, проявляющих интенсивную фотolumинесценцию в видимой области спектра. На основе синтезированных в работе комплексов цинка получены 4

электролюминесцентные ячейки с рекордными, для соединений данного класса показателями эффективности и яркости. Сформулированы рекомендации по методам улучшения световых параметров изготовленных устройств.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, основаны на использовании большого объема экспериментальных данных и их качество, и достоверность не вызывают сомнения.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации, ее научную новизну и практическую значимость.

По диссертационной работе имеются замечания:

1) В главе "2.2 Синтез органических лигандов" автор описывает синтез трех лигандов и описание каждого синтеза заканчивается фразой "Выход продукта реакции составил 80–85% от теоретически возможного." Обычно выход продукта имеет более точное значение и, помимо этого, для таких разных лигандов и разных методов синтезов удивительно, что он одинаковый.

2) на Стр. 57 – автор пишет *«Время жизни люминесценции лигандов и комплексов были измерены при их оптимальных длинах волн возбуждения в твердом состоянии при 298 К. Подробные данные приведены в таблицах 4 и 5»*. Однако в таблицах представлены фотофизические характеристики только для комплексов 1-8 и нет сравнения с лигандами, в то время как далее, на стр. 70 для комплексов 9-15 автор приводит сравнение с лигандами. Затем для комплексов 16-25 опять нет сравнения оптических свойств с лигандами. В чем причина? Также, возникает вопрос почему в таблице 7 – нет значений координат цветности на диаграмме CIE для лигандов, если известны их спектры люминесценции? Ведь координаты цветности довольно просто было рассчитать из спектра излучения. Далее, остался без пристального внимания автора интересный факт, что у комплексов 1-8 время жизни люминесценции находится в микросекундном диапазоне, а у остальных комплексов в наносекундном, требующий объяснения.

3) Стр. 60 рисунок 24а – Как можно объяснить тот факт, что при изменении концентрации на 4 порядка люминесценция комплекса практически не меняется?

4) Автором было установлено, что комплексы 1,5,8 демонстрируют наилучшие показатели яркости, поэтому для них в дальнейшем изучается электрохимическое поведение, определяются HOMO, LUMO и т.д. Однако при

дальнейшем изучении молекулярной и кристаллической структуры, проводятся исследование и сравнения уже для комплексов 1,6,8 в чем заключается логика автора? И почему квантово-химические расчеты далее были проведены только для комплекса 16?

5) Автором было установлено, что интенсивность излучения крупнокристаллических и тонкодисперсных образцов существенно различается. В то время как кристаллический образец демонстрирует довольно низкую эффективность люминесценции ($QY = 5,1\%$), дисперсный кристаллический образец демонстрирует гораздо более интенсивное излучение с квантовым выходом около 31%. В чем, по мнению автора, кроется причина такого отличия? По работе также имеются несущественные замечания технического характера:

- а) нет данных ESI-MS для комплексов 1-8
- б) структуры на стр. 15, 17, 20, 21, 24, 28, 31, 32, 33, 34 должны иметь подписи и обозначены, как соответствующий рисунок.
- в) на стр. 36-37 разное обозначение одного и того же прекурсора лигандов – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он и 1-фенил-3-метил-4-формил-5-пиразолон.
- г) на стр. 21 под названием "фенантролин", по-видимому, подразумевается 1,10-фенантролин?
- д) стр. 55 не имеет номера
- е) на стр. 40 фраза "Осаждение проводилось в вакууме при 105 Торр", по-видимому, автор имел в виду 10^{-5} Торр

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей высокой оценки рецензируемой диссертационной работы Браги Елены Владимировны «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства». В целом диссертационная работа Браги Е.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена одна из актуальных задач в области неорганической химии материалов: разработка методов синтеза высокоэффективных эмиссионных материалов для электролюминесцентных устройств.

По актуальности решаемых задач, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор Елена Владимировна Брага заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Е.В. Браги «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства» обсужден на расширенном заседании кафедры неорганической химии им. профессора Н.С. Ахметова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 14 февраля 2023 г., протокол №6.

Кузнецов Андрей Михайлович
Заведующий кафедрой
неорганической химии им. профессора Н.С. Ахметова
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
доктор химических наук, профессор
(843)2314122, am_kuznetsov@kstu.ru

Князев Андрей Александрович
Профессор кафедры
физической и коллоидной химии
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
доктор химических наук, доцент
(843)2314389, knjazev2001@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул.К.Маркса, 68,

Тел./факс (843) 238-56-94

E-mail: office@kstu.ru, <http://www.kstu.ru>



Кузнецова А. М.
Князева А. А.

удостоверяю.
Начальник отдела по работе с
сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ»

А.Р. Кузнецова

«14» 03 2023 г.