

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

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.

Диссертационная работа Браги Елены Владимировны посвящена синтезу координационных соединений, которые могут быть использованы как эмиттеры синего излучения в электролюминесцентных устройствах. Цель диссертационного исследования сформулирована как молекулярный дизайн, синтез и исследование свойств координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов как потенциальных эмиттеров синего излучения в электролюминесцентных устройствах.

Актуальность темы исследования. При поиске новых типов функциональных материалов для электроники последние годы заметно растет внимание к так называемым гибридным металл-органическим материалам, представляющим собой координационные соединения с различными органическими лигандами. Варьирование в таких молекулах катионов металлов и лигандов позволяет добиваться уникальных сочетаний физических и химических свойств.

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка материалов создания полноцветных органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ или OLED). Наиболее актуальной и в меньшей степени решенной задачей является поиск источников синей эмиссии. Решению именно этой проблемы посвящена данная работа.

Научная новизна работы. Разработаны и оптимизированы условия синтеза координационных соединений цинка с различными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Получены и охарактеризованы 25 новых координационных соединений, проявляющих интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра. Полученные в результате работы соединения показали себя перспективными материалами для создания синих электролюминесцентных устройств с рекордными для азометиновых комплексов показателями яркости и перспективны для создания синих OLED.

Практическая значимость результатов работы. Полученные в ходе работы данные о строении, составе и физико-химических свойствах органических лигандов и координационных соединений цинка с основаниями Шиффа позволяют реализовывать целенаправленный молекулярный дизайн люминофоров, излучающих в заданном спектральном диапазоне и осуществлять

тонкую настройку фотофизических параметров (квантовый выход, время жизни положение максимума излучения). На основе синтезированных в работе комплексов цинка получены 4 электролюминесцентные ячейки с рекордными, для соединений данного класса показателями эффективности и яркости.

Степень достоверности результатов исследований. Данные, полученные различными современными физико-химическими методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Основные положения работы представлены на 5 конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 118 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и двух приложений, содержит 53 рисунка, 13 таблиц и список литературы (108 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **«Введении»** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Глава 1 **«Обзор литературы»** включает обобщение литературных данных об азометинах, способах их координации, и свойствах координационных соединений цинка на их основе.

Глава 2 **«Материалы и методы исследования»** описывает методики синтеза лигандов и координационных соединений цинка. Приводится описание исследований синтезированных соединений методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, спектроскопии возбуждения и люминесценции, электрохимических характеристик и электролюминесценции.

Глава 3 **«Обсуждение результатов»** содержит результаты синтеза, исследования структуры и свойств новых соединений.

Анализ литературных данных показал, что хелатные комплексы цинка с лигандами на основе азометинов, проявляющие ярко-выраженные люминесцентные свойства, привлекают внимание в качестве материалов, используемых для создания активных слоев электролюминесцентных устройств, благодаря доступности, термической стабильности, широкой варибельности структур, электрон-транспортной способности, легкой сублимации в вакууме. Особый интерес представляют соединения, проявляющие люминесценцию в диапазоне 400 – 450 нм – так называемые – «синие люминофоры», благодаря тому что они являются наименее доступными составляющими белых излучателей в оптоэлектронике и полноцветных OLED. Варьирование люминесцентных свойств комплексов цинка с азометинами легко реализуется за

счет модификации органических лигандов. В диссертационной работе описаны два типа координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов: на основе ароматических аминов и на основе алифатических и ароматических диаминов.

Исходные лиганды первого типа HL¹-HL¹⁵ получают путем конденсации ацилпиразолона и соответствующих ароматических аминов. Строение лигандов установлено на основании элементного анализа, ИК, ¹H-ЯМР спектроскопии. Установлено, что синтезированные азометины находятся в аминотавтомерной форме. Бис-хелатные комплексы цинка синтезировали кипячением в этаноле соответствующего азометина и ацетата цинка в стехиометрическом соотношении. Все комплексы имеют ожидаемый состав ZnL₂. Молекулярная и кристаллическая структура комплексов четырех бис-хелатных комплексов установлена по данным РСА.

Поскольку полученные вещества предназначены для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств была исследована их термическая стабильность. Установлено, что все комплексы устойчивы вплоть до температур 300 °С и выше.

В лигандах второго типа (HL¹⁶-HL²⁵) были использованы диамины, которые «сшивают» две молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Варьирование типа мостиковой группы, позволяет легко настраивать люминесцентные свойства соединений. Целевые комплексы получали конденсацией 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и соответствующего диамина (2 : 1) с последующим добавлением дигидрата ацетата цинка и двух эквивалентов триэтиламина, для полного депротонирования лиганда. Два комплекса данного типа охарактеризованы методом РСА. Они имеют состав ZnL, моноядерное строение и координационное окружение близкое к окружению в бис-хелатных комплексах, азометины координируются в депротонированной иминовой форме. Аналогичное строение остальных комплексов этого типа подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии

Для одного из соединений методом функционала плотности (DFT) был получен полный набор реальных частот колебаний, совпадающий с набором полос, полученных экспериментально.

Фотофизические характеристики всех комплексов были исследованы для кристаллических образцов и растворов. Электронные спектры поглощения растворов всех комплексов записаны для твердых образцов. Общий вид спектров поглощения бис-хелатных комплексов однотипен. Электронные спектры растворов комплексов HL¹⁶-HL²⁵ имеют большие различия из-за влияния линкера.

Так как данные соединения рассматривались как кандидаты для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств в первую очередь были исследованы фотофизические характеристики их кристаллических образцов. По данным фотофизических исследований были отобраны соединения оптимальные для изготовления органических электролюминесцентных устройств. Учитывая высокие показатели яркости и эффективности фотолюминесценции

исследуемых комплексов и их высокую термостабильность ряд образцов были выбраны в качестве тестовых для создания электролюминесцентных ячеек.

Исследование электролюминесцентных свойств собранных устройств выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется синее свечение. Интенсивность электролюминесценции резко увеличивалась при незначительном повышении напряжения свыше порогового значения. Спектры электролюминесценции устройств аналогичны спектрам фотолюминесценции соответствующих соединений в твердом состоянии. Параметры люминесценции разработанных OLED близки с параметрами наиболее эффективных синих люминесцентных OLED, опубликованных в литературе.

Несмотря на высокие показатели яркости, устройства на основе бисхелатных комплексов все же уступали рекордным значениям классических органических синих люминофоров. В связи с этим основное внимание было направлено на комплекс типа ZnL. Для оценки потенциального использования выбранного соединения в качестве эмиттера на его основе было создано два типа OLED-структур. С целью предотвращения концентрационного тушения и повышения эффективности устройства в органических светодиодах был использован прием легирования и изготовлены два типа OLED, различающиеся излучающими слоями с нелегированными и легированными добавкой комплекса.

В спектре электролюминесценции однослойного и легированного органических светодиодов полосы излучения чистого цинкового комплекса остаются аналогичными спектру фотолюминесценции кристаллического образца. Оба типа OLED показали сходную синюю эмиссию.

Таким образом, в результате проведенных исследований был синтезирован и охарактеризован новый тип люминофоров на основе координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов. Созданные на основе отобранных соединений опытные OLED-ячейки демонстрируют рекордные показатели яркости синей электролюминесценции и могут быть рекомендованы для создания полноцветных мониторов.

Выводы очень хорошо отражают все основные достижения диссертанта. При чтении работы возникли замечания:

1. Экологическое вступление к Главе 1 воспринимается в данной работе как несколько инородное и не вполне уместное, а его содержание не бесспорно. Актуальная проблема светоизлучающих устройств является самостоятельной и достаточно очевидной. Она никак не следует из зачастую весьма спорных идей так называемых «зеленых». Упомянутая теория глобального потепления не является общепризнанной в соответствующих областях науки.
2. Сложно согласиться с утверждением о том, что недостаточно широкое использование координационных соединений в качестве

функциональных материалов связано с междисциплинарностью этой задачи. Этому противоречит использование координационных соединений в медицине и катализе. Проблема в том, что пока не вполне достигнута конкурентоспособность координационных соединений в качестве функциональных материалов.

3. На стр. 51 диссертации сказано, что DFT оптимизация подтверждает экспериментальные данные в отношении длин связей и двугранных углов для комплексов. Речь может идти о том, что она показала те же значения, что и эксперимент. Если бы результаты DFT оптимизации показали существенное отличие, то речь могла бы идти о некорректном проведении расчетов.
4. На стр.7 автореферата схема 1 воспроизводит Схему 7 диссертации на стр.44. Однако, если в диссертации материал изложен корректно и никаких возражений и вопросов не возникает, то в автореферате без соответствующих пояснений непонятно, почему азометин получается в аминной форме, а затем в составе комплекса он присутствует в иминовой.

Сделанные замечания не снижают высокой оценки работы, никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международном Томографическом центре СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Крымский федеральный университет им. В. И Вернадского», а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация Браги Елены Владимировны «КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА» соответствует паспорту специальности «Неорганическая химия» в пунктах: 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. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Брага Елена Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент
главный научный сотрудник
Лаборатории химии координационных
полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

Сидоров Алексей Анатольевич

22 марта 2023 г.

19991, Москва, Ленинский просп., 31. Тел.: 8 (495) 952-07-87
e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.

