

Протокол № 427

заседания диссертационного совета 24.2.288.04

от 13.04.2023

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 15 человек.

Заместитель председателя: д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович

Присутствовали: д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук, доцент Хохлова Оксана Николаевна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Селеменов Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна, д. хим. наук, доцент Козадерова Ольга Анатольевна.

Официальные оппоненты:

Сидоров Алексей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), лаборатория химии координационных полиядерных соединений, главный научный сотрудник.

Бурлов Анатолий Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научно-исследовательский институт физической и органической химии, главный научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Слушали:

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

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Селеменов В.Ф., д. хим. наук; Семенов В.Н., д. хим. наук; Завражнов А.Ю., д. хим. наук; Кострюков В.Ф.

Вопросы задали: д. хим. наук Бутырская Е.В., д. хим. наук Завражнов А.Ю., д. хим. наук Хохлов В.Ю., д. хим. наук Селеменов В.Ф., д. хим. наук Шапошник В.А., д. хим. наук Семенов В.Н., д. хим. наук Кострюков В.Ф.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Браги Елены Владимировны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Результаты голосования: 15 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 13.04.2023 г., № 427

О присуждении Браге Елене Владимировне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она: синтез, строение и люминесцентные свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 07.02.2023 г. (протокол заседания № 424) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Брага Елена Владимировна, 11 марта 1986 года рождения, работает преподавателем на кафедре общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

В 2008 г. соискатель окончила специалитет химического факультета Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского.

Диссертация выполнена на кафедре общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Гусев Алексей Николаевич, Институт биохимических технологий, экологии и фармации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», кафедра общей химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Сидоров Алексей Анатольевич - доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей

и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория химии координационных полиядерных соединений, главный научный сотрудник;

Бурлов Анатолий Сергеевич - кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научно-исследовательский институт физической и органической химии, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном Кузнецовым Андреем Михайловичем, доктор химических наук, профессор, кафедра неорганической химии имени Н.С. Ахметова, заведующий, и Князевым Андреем Александровичем, доктор химических наук, доцент, кафедра «Физической и коллоидной химии», профессор, указала, что диссертационная работа Браги Е.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для химии люминофоров, в частности, получения материалов для создания эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

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

Соискатель имеет 24 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 12, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ. Все работы по теме диссертации посвящены синтезу и исследованию свойств люминесцентных координационных соединений. В диссертации Браги Е.В. отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 95 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 9.5 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Gusev A. Synthesis and photophysical properties of Zn(II) Schiff base complexes possessing strong solvent-dependent solid-state fluorescence / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, I. Nemes, B. Minaev, G. Baryshnikov, Z. Trávníček, H. Ågren, I. Eremenko, K. Lyssenko, W. Linert // Polyhedron. – 2018. – V. 155. – P. 202-208.

2. Gusev A. Luminescent properties of Zn complexes based on tetradentate N_2O_2 -donor pyrazolone schiff bases / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, W. Linert. // *Dyes and Pigments*. – 2020. – V. 183.

3. Gusev A. Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications / A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – № 18. – P. 11850-11859.

На диссертацию и автореферат поступило 2 отзыва: 1) доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Власенко Валерий Григорьевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научно-исследовательский институт физики, главный научный сотрудник; 2) доктор химических наук, профессор Уфлянд Игорь Ефимович, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра аналитической химии, заведующий.

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** методики получения координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов и обосновано их использование для создания синих электролюминесцентных устройств;

- **предложены** принципы молекулярного дизайна люминофоров на основе координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, излучающих в заданном спектральном диапазоне и позволяющие осуществлять тонкую настройку фотофизических параметров.

- **доказано**, что высокая эффективность фотолюминесценции синтезированных комплексов и термическая устойчивость позволяют получать высококачественные тонкие пленки для электролюминесцентных устройств методом вакуумного напыления.

- **введены** представления о том, что межмолекулярное взаимодействие комплексов цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с молекулами растворителя является фактором, определяющим интенсивность фотолюминесценции в твердом состоянии и

зависимости положения люминесцентной полосы от длины волны возбуждения в растворах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что координационные соединения цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов являются эффективными люминофорами в видимой области спектра, параметры которых могут варьироваться за счет модификации органических лигандов, сольватного состава и степени кристалличности.

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физических методов исследования: рентгеноструктурный анализ, ЯМР-, ИК-, электронная спектроскопия поглощения, люминесцентная спектроскопия, термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, циклическая вольтамперометрия;

- **изложены** 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);

- **раскрыты** особенности влияния строения азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов на фотофизические показатели комплексов цинка на их основе. В частности, показано, что оптимальное сочетание «чистоты» синего излучения, эффективности люминесценции и термической устойчивости реализуется для комплексов на основе 4-(анилинометил)-5-метил-2-фенил-пиразол-3-она, 4-(4-третбутиланилинометил)-5-метил-2-фенил-пиразол-3-она, 4-(2,4,6-триметиланилинометил)-5-метил-2-фенил-пиразол-3-она и N,N'-этиламинбис(1-фенил-3-метил-4-формилимино-2-пиразолин-5-она);

- **изучены** закономерности влияния строения лигандов, особенностей межмолекулярного взаимодействия и сольватного состава на фотофизические свойства координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов;

- **проведена модернизация** электролюминесцентных устройств, использующих синтезированные комплексы цинка в качестве эмиттеров. В частности, показано, что введение указанных комплексов в матрицу 1,3-бис(N-карбазолил)бензола позволяет улучшить вольт-яркостные характеристики электролюминесцентных устройств с достижением рекордных показателей яркости.

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

- **разработан и предложен** новый тип люминофоров на основе комплексов цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, демонстрирующий высокие показатели фото- и

электролюминесценции. Указанные соединения синтетически доступны, их получение не требует использования дорогостоящих синтонов, что важно для коммерциализации предлагаемых материалов;

- **показано, что** синтезированные люминофоры зарекомендовали себя перспективными материалами для создания синих электролюминесцентных устройств с рекордными для азометиновых комплексов показателями яркости;

- **определена** совокупность спектральных характеристик и показателей термической устойчивости синтезированных комплексов, которая позволяет осуществлять целенаправленный поиск оптимальных эмиттеров для электролюминесцентных устройств

- на основе **представленных** экспериментальных данных о взаимосвязи состава, строения и фотоактивности, выбраны наиболее перспективные материалы для коммерческого применения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- работа выполнена на современном научном оборудовании с использованием комплекса физических и электрохимических методов исследования. Результаты получены на сертифицированном оборудовании;

- результаты, полученные автором используемыми в работе независимыми методами, согласуются между собой, а также с результатами аналогичных исследований, имеющих в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

- анализе литературных данных по проблематике исследования и формулировке цели и задач диссертационной работы на их основе.

- синтезе органических лигандов и комплексов на их основе, исследовании их состава, строения, термических и люминесцентных свойств;

- обработке, анализе и интерпретации полученных результатов;

- формулировании выводов, формулировке положений, выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);

- подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем и соавторами).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) когда лиганд имеет длинную цепочку, как будет соединяться цинк с атомами азота и кислорода? Подтверждали ли вы это низкочастотными колебаниями в спектре? 2) Расскажите подробнее, какой метод, базис, использовали вы при квантово-химическом моделировании структур? Учитывали ли Вы растворитель? 3) металл-органические каркасные структуры используются как сорбенты, когда нужно описать пористость и др. геометрические характеристики. Вы их определяли? 4) Вы использовали комплексы цинка, чем обусловлен выбор цинка, ведь есть множество металлов, например, кадмий, алюминий? 5) какие переходы обуславливают свечение в синей области? 6) в Ваших соединениях важна структура или координация? 7) как определяли время жизни люминесценции? 8) каков концентрационный интервал комплексов в растворе? Наблюдалось ли концентрационное тушение люминесценции? 9)

цинк по классификации Льюиса к каким кислотам относится – к мягким или жестким? 10) у Вас подробно описаны стекинг-взаимодействия, какие еще взаимодействия могут существовать в ваших системах? 11) таутомерные формы в процессы взаимодействия с цинком могут переходить из одной формы в другую, в зависимости от этого меняется цвет? 12) энергия квантов поглощения выше энергии квантов испускания – Стоксовский сдвиг. Чем объясняется разница в энергии? Происходит диссипация? Люминофоры не нагревались? 13) при сравнении теоретических и экспериментальных ИК-спектров видно, что они не сильно совпадают. С чем это связано? 14) свободные лиганды тоже обладают люминесценцией. Насколько отличается интенсивность по сравнению с люминесценцией комплекса? 15) Чему равно координационное число и емкость лиганда в Ваших комплексах? 16) Кристаллические комплексы были в виде порошка или пленочной структуры? 17) В выводе Вы пишете о перспективности получения тонкопленочных структур, поясните?

Соискатель Брага Е.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: 1) связь является достаточно гибкой, данных поэтому конкретно комплексу не приводится, т.к. они получены неделю назад, есть данные по другим комплексам. 2) метод функционала плотности в данном случае является вспомогательным, программное обеспечение GAUSSIAN, а базис в каждом случае подбирался наиболее удобный. 3) нет, у нас не было такой задачи. 4) выбор цинка обусловлен экологичностью, доступностью, с алюминием не получилось, с кадмием тоже, кроме того, у Zn полностью заполненный d-уровень. 5) излучение обусловлено переходами в азометиновом элементе самих лигандов. 6) часто кристаллическая структура приводит к тушению люминесценции, поэтому больше влияет координация. 7) с помощью прибора «Панорама» по задержке. 8) 5 ммоль/л, в зависимости от цели синтеза могла меняться. Концентрационное тушение нам мешало, но спектры растворов у нас нормированные, а кристаллических веществ абсолютные. 9) к мягким. Типа 1-2 за счет свободных s-орбиталей и d-орбиталей внешнего слоя. 10) водородные связи. 11) указываются формы лигандов на слайде. 12) контролировать температуру люминофоров при анализе мы не можем, т.к. прибор не обладает такой приставкой, энергия же может рассеиваться на колебательные переходы, безизлучательные переходы. 13) связано, вероятно, с методом расчета теоретических спектров. 14) на несколько порядков. 15) координационное число 4-5, а емкость лиганда – разная 2 и 4, т.е. полидентантные лиганды. 16) кристаллические комплексы получали в виде порошка. 17) при создании OLED-структур использовали вакуумное напыление.

На заседании 13.04.2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, состоящей в молекулярном дизайне, синтезе и исследовании свойств координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, как потенциальных эмиттеров синего излучения в электролюминесцентных

