



Директор ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к.ф.-м.н. О.А. Алексеева

«31» мая 2018 г

## ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» на диссертационную работу Сулеймановой Альфии Флюоровны «Дизайн *орто*- и *нидо*-карборанилсодержащих лигандов для высоколюминесцентных комплексов Pt(II) и Ag(I)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия

Применение люминесцентных комплексов переходных металлов в качестве эмиттеров в органических светоизлучающих диодах (OLED) стимулировало активные исследования в этой области как в академической, так и в индустриальной среде. Потенциальное использование таких соединений в качестве оптических сенсоров и люминесцентных маркеров также заслуживает внимания.

Особую популярность получили фосфоресцентные комплексы тяжелых переходных металлов, такие как комплексы Ir(III), Pt(II) и Os(II), в которых наличие тяжелого атома способствует эффективной интеркомбинационной конверсии (ISC) между синглетным и триплетным состояниями и открывает путь излучательной релаксации T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>. Однако далеко не всегда такие соединения сами по себе имеют высокий квантовый выход фосфоресценции, а в случае комплексов Pt(II) с плоско-квадратичной геометрией координационного центра квантовый выход дополнительно ограничивается межмолекулярными взаимодействиями и концентрационным тушением. В этой связи дизайн органических лигандов, способствующих увеличению квантового выхода фосфоресценции и препятствующих тушению, является актуальной задачей.

Особый интерес с точки зрения использования в OLED вызывают соединения, способные задействовать в излучательной рекомбинации оба типа экситонов, образующихся в испускающем слое OLED, триплетные и синглетные, и таким образом приблизить эффективность излучения к 100%. Этот процесс известен под общим

названием термически активированной замедленной флуоресценции (TADF), в которых энергия как синглетных, так и триплетных экситонов излучается из синглетного состояния ( $S_1$ ), хотя механизмы, приводящие к излучению, могут быть различными.

TADF материалы представлены гораздо более дешевыми комплексами Cu(I) и даже чисто органическими соединениями. Несмотря на то, что известно довольно много комплексов Cu(I), проявляющих TADF, примеров комплексов Ag(I) с TADF свойствами совсем немного. В тоже время дизайн комплексов Ag(I) с TADF свойствами может позволить получать материалы с уникальными фотофизическими характеристиками.

Таким образом, исследование, посвященное дизайну карборанилсодержащих лигандов для высоколюминесцентных комплексов Pt(II) и Ag(I) является актуальным.

Для достижения поставленной цели автором успешно решены следующие задачи:

1. Синтез тридентатного лиганда с координирующей орто-карборановой группой и получение комплексов Pt(II) на его основе с различными вспомогательными лигандами.
2. Изучение фотофизических свойств полученных комплексов Pt(II).
3. Исследование взаимосвязи люминесцентных свойств комплексов Pt(II) с их структурой с привлечением теоретических методов.
4. Получение электродонорного лиганда с жесткой структурой с использованием карборанового кластера и синтез комплексов Ag(I) на его основе в сочетании со вторым, менее донорным лигандом.
5. Изучение фотофизических свойств полученных комплексов Ag(I), в том числе при криогенных температурах.
6. Теоретическое обоснование результатов фотофизических исследований на основе взаимосвязи электронных свойств комплекса со структурными и электронными параметрами использованных лигандов.

Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), основных результатов работы и их обсуждения (глава 2), экспериментальной части (глава 3), списка сокращений и условных обозначений, заключения и списка литературы.

В обзоре литературы (глава 1) описываются методы получения, свойства и применение дикарба-клозо-додекаборанов, в частности их арил-, гетероарил- и фосфиновых производных и их комплексов с металлами. Также в первой главе рассматриваются основы фотофизики люминесцентных материалов. Обзор литературы подробный, демонстрирует понимание Сулеймановой А.Ф. как химии, так и фотофизики исследуемых объектов. Приведенная информация позволяет понять значимость исследований, проведенных в работе.

Результаты работы изложены во второй главе, разделы которой посвящены фосфоресцентным комплексам Pt(II) с карборанилфенилпиридиновым лигандом, моноядерным комплексам Ag(I), проявляющим термически активированную задержанную флуоресценцию (TADF), и биядерному комплексу Ag(I) со свойствами TADF. Третья глава представляет собой экспериментальную часть, где описаны методики синтеза, фотофизических исследований и расчетов. Это свидетельство надежности и достоверности полученных Сулеймановой А.Ф. результатов, которые четко сформулированы в выводах.

Обсуждение результатов включает общую методологию синтеза каждого рассматриваемого класса соединений, особенности структуры и электронного строения, подтвержденные квантовохимическим расчетом, детальное исследование спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств комплексов, и выводы о практической значимости полученных результатов.

Представленная в работе стратегия дизайна жестких лигандов с использованием карборанового кластера открывает возможность получения лигандов самой разной структуры и координирующего типа и позволит синтезировать целую серию комплексов переходных металлов с желаемыми фотофизическими свойствами. Это актуально для получения эффективных оптических сенсоров на ионы тяжелых металлов, люминесцентных биомаркеров и эффективных эмиттеров для OLED устройств.

Работа производит очень хорошее впечатление и представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в практическом отношении. Ее высокий экспериментальный и теоретический уровень сомнений не вызывает. Сулейманова А.Ф. показала себя грамотным химиком-синтетиком и фотофизиком, а также продемонстрировала понимание атомистических основ люминесценции материалов.


В качестве недостатков работы можно отметить названия разделов литобзора, не вполне отражающие связь между разделами. Так, последний подраздел части литобзора, посвященной основам фотофизики комплексов переходных металлов, называется «Люминесцентные материалы, используемые в OLED», хотя фактически в нем приводится детальное описание фотофизических процессов, приводящих к излучательной рекомбинации экситонов в излучающих слоях, допированных металлокомплексами. Можно также отметить некоторую неаккуратность в языке и употреблении терминов: «термически активированная отложенная флуоресценция» вместо общепринятой «термически активированной задержанной флуоресценции», «энергия ... реализуется в виде эмиссии» вместо «энергия излучается» и т.п. Однако указанные недостатки не

вливают на общее высокое качество работы и высокую оценку диссертанта как специалиста.

С результатами данной работы следует ознакомить химиков, работающих в области органического синтеза, химии комплексов переходных металлов, материаловедения, органической электроники, в МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии РАН им. Л.И. Фрумкина, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, и других учреждениях.

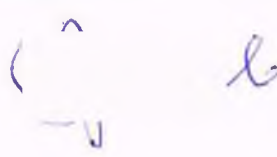
Таким образом, диссертационная работа Сулеймановой А.Ф. «Дизайн орто- и нидо-карборанилсодержащих лигандов для высоколюминесцентных комплексов Pt(II) и Ag(I)» соответствует специальности 02.00.03 – органическая химия. Считаем, что рассматриваемая диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, поскольку представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение новой практической задачи, имеющей существенное значение для развития органической химии и смежных областей наук. Автор работы, Сулейманова Альфия Флюоровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв подготовила кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории квантовой механики и молекулярного моделирования Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

 Фрейдзон Александра Яковлевна  
e-mail: [freidzon.sanya@gmail.com](mailto:freidzon.sanya@gmail.com)

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Ученого совета Центра фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН 17 мая 2018 г., протокол №3.

Руководитель Центра фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

 Громов Сергей Пантелеймонович  
[gromov@photonics.ru](mailto:gromov@photonics.ru)

17 мая 2018 г.

119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Тел.: +7-499-135-63-11; e-mail: [office@crvs.ras.ru](mailto:office@crvs.ras.ru)