

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Беззубова Станислава Игоревича
на тему «Синтез, оптические и электрохимические свойства комплексов
иридия(III) с 2-арилбензимидазолами»**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Фосфоресцирующие комплексы переходных металлов, в частности, циклометаллированные комплексы иридия(III), являются перспективными соединениями для использования их в органических светоизлучающих диодах, в качестве сенсоров на кислород и биологических меток. Характерное для иридия(III) сильное спин-орбитальное взаимодействие и связанная с ним высокая интенсивность электронных переходов делают комплексы иридия перспективными для применения в качестве фотосенсибилизаторов для ячеек Грэтцеля.

Актуальность работы Беззубова Станислава Игоревича обусловлена систематическим изучением оптических и электрохимических свойств иридиевых комплексов и установлением взаимосвязи между природой лигандов и свойствами комплексов иридия(III), что позволяет направленно создавать соединения – эффективные фотосенсибилизаторы.

Диссертация посвящена синтезу циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина и установлению взаимосвязи между природой лиганда и оптическими и электрохимическими свойствами комплексов.

В обзоре литературы диссертации рассмотрены основные условия и требования к компонентам ячеек на основе сенсибилизирующего красителя (ячеек Грэтцеля), обеспечивающие их эффективную работу. Представлены требования к красителю и рассмотрены примеры комплексов рутения(II) и иридия(III), применяемых в качестве фотосенсибилизаторов, основные недостатки известных систем и способы их преодоления. Подробно проанализирована информация об основных типах лигандов и методах их синтеза, путях получения циклометаллированных иридиевых комплексов и основных трудностях при их синтезе. Отдельно рассмотрены оптические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) и природа возбужденного состояния, влияние строения лигандов на люминесцентные свойства и спектры поглощения комплексов иридия.

На основе анализа литературных данных диссертантом сделан обоснованный вывод о том, что накоплено недостаточно информации о влиянии природы лигандов на спектры поглощения циклометаллированных комплексов иридия(III), и требуются дополнительные экспериментальные и расчетные данные для проведения интерпретации оптических и электрохимических свойств этих координационных соединений.

В диссертационной работе осуществлен синтез лигандов (семи производных бензимидазола и трех производных 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина), произведена отработка трех методик синтеза димерного предшественника на примере $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ и предложена оптимальная (метод Ноноямы) для синтеза новых комплексов на основе бензимидазолов. Синтезировано 13 новых соединений состава $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, состав и строение которых установлены с помощью комплекса физико-химических методов анализа, одно из соединений охарактеризовано методом РСА. С помощью квантово-химических расчетов определены энергии граничных молекулярных орбиталей и их локализация для синтезированных комплексов, рассчитаны электронные переходы и силы осцилляторов.

Изучены оптические свойства комплексов, на основании анализа спектров поглощения выбраны соединения с наиболее привлекательными абсорбционными свойствами. Произведена математическая обработка спектров поглощения и люминесценции и выполнено отнесение полос. Определены потенциалы окисления и восстановления комплексов методом циклической вольтамперометрии и предсказана возможность применения синтезированных комплексов в качестве фотосенсибилизаторов в ячейках Грэтцеля.

Установлено, что положение низкоэнергетической полосы поглощения в спектрах комплексов коррелирует с донорной способностью заместителя в арильной группе бензимидазольного лиганда, повышение донорной способности бензимидазольного лиганда приводит к увеличению энергии занятых молекулярных орбиталей (МО) комплексов. Изменение энергии ВЗМО при изменении донорной способности лиганда подтверждено данными электрохимических измерений и спектров люминесценции. В то же время, с ростом донорной способности лиганда вклад d-орбиталей металла в МО уменьшается, что приводит к падению интенсивности электронных переходов в спектрах поглощения. Анализ этих тенденций (рост энергии занятых МО и уменьшение вклада d-орбиталей металла в МО с ростом донорности лиганда) позволил предложить комплекс иридия с 3,4-диметоксифенильным заместителем как наиболее удачный краситель для использования в ячейках

Грэтцеля, для него наблюдается максимальное в серии комплексов светопоглощение в видимой области. При этом энергия возбужденного состояния комплекса выше нижней границы зоны проводимости TiO_2 и ОВП основного состояния выше ОВП для I_3^-/I^- .

К достоинствам диссертационной работы следует отнести комплексное использование инструментальных методов анализа (ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, РФА, РСА, ЭСП и люминесцентная спектроскопия, ЦВА) и расчетных методов исследования.

Суммируя всё выше изложенное можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в установлении закономерностей изменений в спектрах поглощения и люминесценции циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-замещенными бензимидазолами в зависимости от природы лиганда. Выявленные взаимосвязи между строением комплекса и его оптическими и электрохимическими характеристиками позволят целенаправленно конструировать соединения с желаемыми свойствами.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке методов синтеза ряда циклометаллированных комплексов иридия(III) с бензимидазольными лигандами и «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, обладающих хорошими показателями для использования в качестве фотосенсибилизаторов в ячейках Грэтцеля.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных экспериментальных подходов и химических теоретических представлений при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов.

Работа прошла *апробацию*, её результаты доложены на 5 конференциях и представлены в 3 статьях в рецензируемых журналах. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации. Все соавторы упомянуты в диссертации. Результаты и выводы представленной работы логичны и обоснованы.

По диссертации можно сделать следующие **основные замечания**.

1. Автором использован ограниченный круг заместителей для модификации бензимидазольного лиганда в положение 2 ($3,4\text{-(OMe)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $4\text{-(NMe}_2\text{)C}_6\text{H}_4$; $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; Ph; $2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$). Использование заместителей, содержащих группы с выраженными акцепторными свойствами

(например, 4-(NO₂)C₆H₄; 4-NCC₆H₄), позволило бы дополнить ряд для установления зависимости донорные/акцепторные свойства лиганда – оптические и электрохимические свойства комплексов. Возможно, существует объективная причина ограничения круга комплексов только соединениями с донорными заместителями или умеренными акцепторами, желательно пояснить.

2. Стр. 77, первый абзац сверху, сравнение данных РСА (длин связей) без указания значения среднего квадратичного отклонения производить некорректно, поскольку трудно оценить значимость отличия величин.
3. Стр. 93, к использованию колоночной хроматографии для очистки бензимидазолов. Если соединение не разлагается на колонке с силикагелем и выходит в виде индивидуального соединения в одной фракции, такой метод очистки, как правило, приводит к хорошим результатам. В случае образования маслообразных фракций, не производилась ли проверка устойчивости бензимидазолов на силикагеле (методом двумерной тонкослойной хроматографии) и подбор различных систем элюирования для исключения выхода целевого соединения и примеси в одной фракции при хроматографировании?

Ряд мелких замечаний:

Стр. 20, 1й абзац, вероятно перепутаны последовательности, должно быть q-r, s-t;

В ряде случаев рисунки правильней было бы назвать схемами (например, стр. 21–22, рис. 7, 8, 9; стр. 56, рис. 26);

Стр. 34, 2й абзац – «атомов хлора» вместо «хлоров»;

Стр. 57, ошибка в аддукте, должно быть ArCH(OH)SO₃Na;

Стр 60, 61 и далее в экспериментальной части, корректней использовать «бесцветный» порошок, не «белый», для указания цвета соединения;

Стр. 63, данные ЯМР для dhbpy, нет ли ошибки, где сигналы группы CH₂?

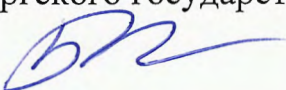
Сделанные замечания не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Беззубов С.И. выполнил важное и актуальное научное исследование в области химии циклометаллированных комплексов иридия(III).

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся проблемами координационной химии платиновых металлов: химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт

металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и др.

В работе содержится *решение задачи*, существенной для неорганической химии, а именно, разработаны методы синтеза циклометаллированных комплексов иридия(III) с замещенными бензимидазолами и установлена взаимосвязь строения комплекса – оптические и электрохимические свойства. Диссертация Беззубова Станислава Игоревича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований установлены причины наблюдаемых изменений в спектрах поглощения и люминесценции циклометаллированных комплексов иридия(III) в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей в бензимидазольном лиганде.


Можно заключить, что диссертация Беззубова Станислава Игоревича «Синтез, оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, Беззубов Станислав Игоревич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доцент кафедры физической органической химии
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета,
доктор химических наук  Бокач Надежда Арсеньевна

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26.
Институт химии СПбГУ.

n.bokach@spbu.ru

Тел. +7 905 218 52 54

Подпись доц. Н. А. Бокач заверяю 

вед. спец. по кадрам
Сергей Сергеевич
26.11.14

ПОДПИСЬ РУКИ Н.А. БОКАЧ
ЗАВЕРЯЮ. НАЧАЛЬНИК
ОТДЕЛА КАДРОВ
Н.А. ГОРИНОВА

