

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора
ФГБУН Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
академик



В.М. Новоторцев

«01» декабря 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу Беззубова Станислава Игоревича «СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Беззубова Станислава Игоревича посвящена синтезу и исследованию физических свойств циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и дополнительными хелатирующими N-донорными гетероциклическими лигандами, содержащими не участвующие в координации карбоксильные или фосфонатные группы. Хорошо известно, что циклометаллированные комплексы иридия(III) активно используются в качестве компонентов излучающих слоёв органических светоизлучающих диодов (OLEDs), поэтому поиск корреляций между строением и оптическими свойствами подобных координационных соединений иридия в настоящее время характеризуется повышенным интересом исследователей, работающих в области координационной, металлоорганической и физической химии. Диссертант

предлагает развивать гораздо менее изученное направление – использование циклометаллированных комплексов Ir(III) в качестве фотосенсибилизирующих красителей в DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells – сенсibilизированные красителем солнечные батареи). Синтез, исследование строения и физических свойств таких красителей является не менее актуальным направлением, чем создание новых высокоэффективных излучающих слоёв для OLED. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы, в первую очередь, заключается в том, что автором найдены прямые корреляции между электронным строением, оптическими и электрохимическими свойствами впервые синтезированных циклометаллированных комплексов Ir(III). С помощью квантово-химических расчётов предпринята достойная попытка теоретического объяснения экспериментально установленных корреляций.

Практическая значимость.

Важной с практической точки зрения является впервые полученная автором информация о возможности использования трёхъядерного смешанновалентного ацетата Ir(III, III, IV) в качестве исходного соединения в синтезе циклометаллированных комплексов Ir(III). Корреляции типа «структура-свойство», выявленные автором в систематическом ряду впервые синтезированных им комплексов, в дальнейшем могут быть использованы при направленном синтезе фотосенсибилизирующих красителей.

Результаты работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Южном федеральном

университете.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 50 рисунков, список литературы включает 181 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. Она построена традиционным образом.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель работы, производит выбор объектов исследования, ставит конкретные задачи работы, формулирует научную новизну и выносимые на защиту положения, приводит информацию о практической значимости проведённых исследований. Все пункты хорошо аргументированы и должным образом подкреплены объективными фактами.

В **обзоре литературы** отражены наиболее популярные на сегодняшний день тенденции исследований в области молекулярного дизайна фотосенсибилизирующих красителей, которые могут применяться в ячейках Грэтцеля. Приведена вся известная на сегодняшний день информация о попытках использования циклометаллированных комплексов Ir(III) в ячейках Грэтцеля. Критически обсуждены достоинства и недостатки методологии проведённых исследований эффективности ячеек Грэтцеля с фотосенсибилизаторами на основе циклометаллированных комплексов иридия(III). Обсуждены, как методы получения иридиевых прекурсоров, так и обоих типов лигандных систем (циклометаллирующих бидентатных 2-арилбензимидазолов и хелатирующих производных 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина). Обобщены и систематизированы методы синтеза циклометаллированных комплексов Ir(III), рассмотрены оптические и электрохимические свойства этих комплексов. Ознакомление с публикациями диссертанта показало, что литобзор частично опубликован в журнале «Природа», издаваемом РАН и входящем в перечень ведущих российских рецензируемых научных журналов ВАК.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится

описание всех стадий синтеза циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и дополнительными хелатирующими N-донорными гетероциклическими лигандами, начиная от получения металлического иридия путём переработки сливов. Следует отметить, что автором проведена значительная синтетическая работа по получению не только целевых комплексов Ir(III), но и по синтезу систематических рядов лигандных систем, содержащих заместители варьируемой электронной природы. В этой части диссертации так же приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе.

Обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне, о чём свидетельствуют не только материалы диссертации, но и публикаций в рецензируемом отечественном Журнале неорганической химии и международном журнале *Inorganica Chimica Acta*. В этом разделе обсуждены синтез целевых комплексов их идентификация и исследование строения методами ЯМР и РСА. При помощи анализа совокупности данных электронной спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии автором построены корреляции между электронным строением, оптическими и электрохимическими свойствами впервые синтезированных им циклометаллированных комплексов Ir(III). С помощью квантово-химических расчётов предлагается теоретическое объяснение экспериментально установленных корреляций.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы С.И. Беззубова не вызывают сомнений. Они подтверждается системным подходом автора к разработке методик получения координационных соединений и изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с

данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания:

1. Диссертация хорошо написана и достаточно легко читается, однако в ней присутствуют некоторые технические погрешности и опечатки, осложняющие понимание текста:
 - на с. 35 литобзора приводится явно неудачное обозначение $\text{HC}^{\square}\text{N}$;
 - в тексте диссертации есть две таблицы под номером 5 (с. 43 и с. 58);
 - на с. 98 диссертации отсылка к рис. 5 при обсуждении влияния электрон-донорных свойств на разницу в энергиях орбиталей даётся явно ошибочно;
 - в таблице 2 (с. 122 приложения) отсутствует ссылка на первоисточник.
2. На с. 55 в методике синтеза димера $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ приведена отсылка на его спектр ^1H ЯМР, находящийся в приложении. Этот спектр (с. 123, рис. 4) приведён в неинтегрированной форме (отсутствуют значения интегральных интенсивностей, не приведены точные положения пиков), а значит является неинформативным.
3. Не ясно почему в экспериментальной части автор предпочитает самостоятельно синтезировать коммерчески доступные органические производные 2-аминодифениламин (он же *N*-фенил-*орто*-фенилендиамин) и 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновую кислоту. Ведь, как убедительно показывает сам автор на с. 92, стоимость лигандных систем, использованных в работе, не превышает стоимости иридиевых прекурсоров. *Орто*-метиламиноанилин (он же *N*-метил-*орто*-фенилендиамин), упоминаемый на с. 58, так же является продажным реагентом.
4. На с. 58 в ^1H ЯМР спектре 2-фенилбензимидазола указано 9 протонов, а должно быть 10. Вероятно, пропущен протон NH бензимидазольного

кольца.

5. В методике синтеза 1.10-фенантролин-5.6-диона появилась концентрированная серная кислота, отсутствовавшая на схеме, приведённой непосредственно перед текстом (с. 62).
6. В методиках синтеза целевых циклометаллированных комплексов Ir(III) с дополнительными хелатирующими N-донорными лигандами, приведённых в экспериментальной части, не указан цвет соединений.
7. Учитывая ограничения метода РСА по локализации атомов водорода, для дополнительного подтверждения в целом корректного предположения о структуре монодепротонированного комплекса V, следовало дополнительно изучить полученные **монокристаллы** методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P , чтобы подтвердить отсутствие одного протона и аниона PF_6^- . Кристаллографические параметры этого комплекса, приведённые на с. 10 автореферата, не несут смысловой нагрузки.
8. На с. 94 сказано, что комплексы иридия с 2.2'-бипиридил-4.4'-дикарбоновой кислотой по данным ЭПР не содержат парамагнитных примесей. Однако, сведения об исследовании каких-либо комплексов, впервые синтезированных автором, методом ЭПР в экспериментальной части диссертации отсутствуют.
9. Описание различий в спектрах ^1H ЯМР 2-фенилбензимидазола и комплекса Ir(III) на его основе, приводимое на с. 95 диссертации является рутинным. Очевидно, что технические характеристики спектрометра, на котором (согласно данным экспериментальной части) проводились ЯМР-спектральные исследования, позволяли осуществить двумерный корреляционный эксперимент COSY $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ с однозначным отнесением сигналов всех протонов к соответствующим атомам углерода.
10. Несмотря на то, что исследование активности полученных диссертантом комплексов в качестве компонентов излучающих слоёв

OLED не являлось целью данной работы, не следовало пренебрегать измерением квантовых выходов люминесценции впервые синтезированных комплексов Ir(III) и последующими исследованиями их электролюминесцентных свойств.

Большое количество замечаний вызвано значительным объёмом фактического материала, имеющегося в диссертации, и повышенным интересом авторов отзыва к работе. Указанные замечания, безусловно, не снижают общую положительную оценку диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация С.И. Беззубова является законченным фундаментальным научным трудом и содержит решение задачи, существенной для координационной химии Ir(III), а именно, установлены закономерности влияния природы лигандов на электронное строение комплексов и их оптические свойства. Диссертация хорошо написана и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов 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; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Беззубова Станислава Игоревича «Синтез, оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами» по объёму выполненных исследований,

актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №6 от 18 ноября 2014 г.).

Старший научный сотрудник
Лаборатории химии
координационных полиядерных
соединений ИОНХ РАН,
доктор химических наук



М.А. Кискин

Научный сотрудник
Лаборатории химии
координационных полиядерных
соединений ИОНХ РАН,
кандидат химических наук



С.А. Николаевский

Подпись руки тов. *Тихина М.А.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

