

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Беззубова Станислава Игоревича «Синтез, оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

В последние десятилетия огромные усилия предпринимаются для создания возобновляемых источников энергии, однако эффективность солнечной энергетики остается довольно низкой. Отсюда со всей очевидностью вытекает актуальность диссертационной работы С.И.Беззубова, посвященной синтезу циклометаллированных координационных соединений иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина, установлению закономерностей влияния природы лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов, которые могут стать фотосенсибилизаторами для ячеек Грэтцеля (солнечных элементов).

Диссертационная работа построена традиционно: содержит введение, литературный обзор, главы «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов», выводы, список литературы, насчитывающий 187 наименований, и приложения.

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы диссертации, поставлена цель и определены основные задачи работы, сформулированы ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также оценен личный вклад диссертанта.

Литературный обзор включает два основных раздела. Первый посвящен фотосенсибилизаторам для ячеек Грэтцеля, рутениевым и иридиевым красителям, рассмотрены их свойства, отмечаются достоинства и недостатки. Во втором разделе описаны циклометаллированные комплексы иридия(III), большое внимание уделено их синтезу, включая синтез лигандов и иридиевых прекурсоров; рассмотрены природа возбужденного состояния и

люминесцентные свойства. Обзор отражает современное состояние науки в исследуемой области, а анализ литературных данных дает диссертанту возможность определить основные задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Экспериментальная часть содержит 6 разделов, в первых двух описаны исходные вещества и методы исследования и анализа. Для решения поставленных задач автором использован комплекс современных методов, включающий ЯМР, ИК, электронную (абсорбционную и люминесцентную) спектроскопию, масс-спектрометрию, РФА, РСА, ЦВА и квантово-химические расчеты.

Далее описаны методики синтеза и идентификации 2-арилбензимидазолов с различными заместителями, производных 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина, иридиевых прекурсоров и 13 новых циклометаллированных комплексов иридия(III) состава $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, где $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ - 2-арилбензимидазол, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - «якорный» лиганд. Кроме того в ходе эксперимента была отработана методика синтеза (метод Ноноямы) циклометаллированных комплексов на примере модельного соединения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]_2$, где ppy – фенилпиридин.

В разделах 4-6 экспериментальной части приведены результаты изучения полученных комплексов методами квантово-химического моделирования, оптической спектроскопии, включая математическое разложение спектров на компоненты; определения потенциалов окисления и восстановления комплексов методом ЦВА; рентгеноструктурного анализа комплекса, полученного перекристаллизацией соединения V.

В обсуждении результатов показаны проблемы при получении гидроксида иридия(IV) и изучении комплексообразования ацетата иридия. На основании экспериментальных и расчетных данных прослежено влияние электрон-донорных заместителей в бензимидазоле на характер и положение МО синтезированных комплексов, и таким образом, на характеристики их спектров поглощения и испускания и электрохимические свойства.

Увеличение донорных свойств бензимидазолов приводит к монотонному bathochromному смещению максимумов полос люминесценции комплексов, уменьшению окислительно-восстановительного потенциала пары $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}/[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ и немонотонным изменениям в спектрах поглощения. Причиной последних является разнонаправленное действие заместителей: с ростом донорных свойств лиганда повышается энергия занятых МО и уменьшается вклад d-орбиталей атома иридия в МО.

Интересной представляется оценка себестоимости получения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]_2$, с использованием различных иридиевых прекурсоров: $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, где COD – 1,5-циклооктадиен.

Достоверность экспериментальных результатов, представленных С.И.Беззубовым, и сделанных на их основе выводов подтверждается согласующимися между собой данными, полученными с использованием ряда современных физико-химических методов исследования и квантово-химических расчетов.

Полученные в работе экспериментальные данные являются новыми. Сформулированные в работе выводы соответствуют современным научным представлениям.

Основное научное содержание рассматриваемой диссертационной работы, ее научная новизна, практическая ценность полученных результатов состоят в следующем:

- Синтезировано 13 новых комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и различными «якорными» лигандами. Показано, что светопоглощение полученных соединений в 1,5-2 раза превышает таковое для иридиевых комплексов, ранее применявшихся в ячейках Грэтцеля.
- Установлена взаимосвязь между структурой, донорными свойствами лигандов, электронным строением комплексов и их оптическими и электрохимическими свойствами.

- Комплекс иридия(III) с 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-дипиридином по своим характеристикам (светопоглощение в видимой области, энергия возбужденного состояния, ОВП основного состояния) может быть рекомендован в качестве красителя в ячейках Грэтцеля.

В целом, все основные полученные С.И.Беззубовым экспериментальные данные выглядят убедительно, а выводы, вытекающие из них, обоснованными. Результаты работы расширяют современные представления о химических свойствах иридия и вносят определенный вклад в развитие как теоретического, так и прикладного аспектов координационной химии металлов платиновой группы.

Замечания:

- Синтезированный автором и используемый в работе в качестве прекурсора ацетат иридия не идентифицирован ни одним методом, но приведена его формула как трехъядерного оксоцентрированного комплекса. В то же время автор на стр.92 отмечает, что «ацетат иридия в зависимости от способа получения может иметь различный состав».
- В диссертации приведены результаты РСА нейтрального комплекса $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$, где $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ – 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – моноанион 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты, полученного при перекристаллизации соли $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – неионизированная 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота. Представляется неправильным рассматривать эти два соединения как один и тот же комплекс.
- На рис. 46 приведены электронные спектры поглощения ряда лигандов (замещенных бензимидазолов), где по оси у отложена интенсивность в у.е. Что такое у.е. для ЭСП?

- В списке литературы не все ссылки на статьи соответствуют ГОСТу, некоторые (167-170 и др.) не содержат названия.
- В работе встречаются некорректные выражения типа «трехвалентный иридий» (с.30), «одновалентные комплексы» (с.32).

Сделанные замечания не затрагивают сути рецензируемой работы, не умаляют ее достоинств.

Автореферат и опубликованные в рецензируемых журналах статьи в достаточной степени отражают содержание диссертации.

Оценивая диссертацию С.И.Беззубова в целом, следует отметить, что она представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержатся научно обоснованные результаты исследования оптических и электрохимических свойств комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами, имеющие существенное значение для химии координационных соединений иридия. Диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014; пункты 9-14), а ее автор, Станислав Игоревич Беззубов, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент – доцент кафедры
неорганической химии Российского
университета дружбы народов,
кандидат химических наук
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. РУДН.

Рудницкая Ольга Витальевна

rudnitskaya_ov@pfur.ru

Тел. (495)9550868

Подпись О.В.Рудницкой заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета



02.12.14

Савчин В.М.