

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Глебова Евгения Михайловича
«Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы»,

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертации

Внедрение лазерных технологий с пикосекундным, а затем и фемтосекундным временным разрешением в практику исследований химических превращений открыло возможности изучения не только быстрой кинетики реагентов и продуктов, но и короткоживущих промежуточных частиц. До настоящего времени эти методы широко используются в исследованиях кинетики и динамики простейших фотохимических процессов таких как перенос энергии или заряда, не осложненных разрывом и образованием химических связей. С позиций этих исследований механизм фотохимических процессов в комплексах платиновых металлов, изучаемых в диссертационном исследовании Е.М. Глебова, представляется достаточно сложным, тем не менее ему удалось идентифицировать множество интермедиантов, определить последовательность их появления и их характерные времена. Для этого был использован ряд современных спектроскопических техник, удачно дополняющих друг друга. В связи с тем, что методы оптической лазерной спектроскопии высокого временного разрешения достаточно хорошо развиты и апробированы на исследованиях отдельных элементарных процессов, а также с перспективами применения таких комплексов в фотокатализе и фотохимиотерапии, выполненные исследования являются актуальными.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Е.М. Глебова, обеспечивается применением целого ряда дополняющих друг друга экспериментальных методов, в сочетании с проведением стандартных квантово-химических расчетов. В диссертационной работе продемонстрировано хорошее соответствие полученных результатов расчетов с экспериментальными данными и известными из литературы научными результатами. О достоверности полученных результатов также свидетельствует множество публикаций в высокорейтинговых журналах, включающих серьезное рецензирование, и их обсуждение на многих международных и всероссийских научно конференциях.

Основные научные результаты и их новизна

Следует отметить, что современная спектроскопия позволяет получать обширную информацию об элементарных химических процессах, однако информация, содержащаяся в спектрах, лишь косвенно связана с кинетическими характеристиками химических процессов. В связи с этим, определение кинетических параметров по спектрам и их динамике до сих пор остается сложной научной проблемой, которая успешно решена в диссертации Е.М. Глебова для ряда комплексов. В работе представлен и надежно обоснован детальный механизм фотофизических и фотохимических процессов от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов в ряде комплексов платиновых металлов в нескольких растворителях. Впервые исследованы первичные фотопроцессы для комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов, моделирующих системы, тестируемые в противоопухолевой фотохимиотерапии. В рамках данного исследования получен огромный объем количественной информации о кинетике множества элементарных реакций, инициированных фото возбуждением, в ряде комплексов платиновых металлов. Эти количественные данные и их анализ вносят значительный вклад в развитие фотохимии металлических комплексов.

Значимость основных результатов для науки и практики

Результаты, представленные в диссертационной работе Е.М. Глебова, имеют, как научную, так и практическую значимость, поскольку впервые установлен детальный механизм фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в комплексах платиновых металлов. Практическая значимость полученных результатов обусловлена перспективами применения простых галогенидных комплексов платиновых металлов в практически важных областях химической физики, включающих: (1) фотокатализ, (2) фотохимический синтез металлических наночастиц и (3) фотохимиотерапия злокачественных опухолей.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Е.М. Глебова изложена на 409 страницах машинописного текста, содержит 175 рисунков и 46 таблиц. Работа состоит из историко-мотивационного введения (глава 1), обзора литературы (глава 2), описания экспериментальных методов и подходов (глава 3), результатов (главы 4-9), заключения, основных результатов и выводов, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 510 источников.

В **первой главе** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, отражена научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Во **второй главе** представляет собой литературный обзор по фотофизике и фотохимии комплексов платиновых металлов. Здесь представлена информация о типичных фотохимических процессах в координационных соединениях, на примерах галогенидных комплексов железа и меди. Представлен оригинальный анализ литературы по строению, спектроскопии, химических свойствам, радиационной химии и фотохимии шестикординированных комплексов платины, иридия и осмия. В заключительной части главы представлены перспективы использования комплексов платиновых металлов для полупроводникового фотокатализа, фотохимического синтеза наночастиц платины и фотохимиотерапии. Следует отметить, что в обзоре не только хорошо систематизированы имеющиеся литературные данные, но показаны существующие тенденции развития и выявлены проблемы в данной предметной области.

В **третьей главе** подробно описаны три основные методики фотохимических исследований: стационарный фотолиз, лазерный импульсный фотолиз (временное разрешение 5 нс) и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия (временное разрешение порядка 100 фс).

В **четвертой главе** представлены оригинальные результаты исследований фотофизических и фотохимических процессов в комплексах PtBr_6^{2-} . Методами сверхбыстрой оптической спектроскопии была получена информация о первичных стадиях процесса, обработка которой позволила определить характерные времена и последовательность элементарных процессов, сопровождающих фотовозбуждение комплексов PtBr_6^{2-} в водных и спиртовых растворах и в замороженной матрице.

В **пятой главе** представлены результаты исследования аналогичного комплекса PtCl_6^{2-} . Несмотря на то, что комплексы PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} являются изоэлектронными, их фотохимические свойства существенно различаются, что обусловлено разной природой первичных продуктов фотолиза. В бромидном комплексе катион платины все время остается в четырехвалентном состоянии, тогда как в хлоридном комплексе первичным продуктом фотолиза является интермедиат, в которой катион платины находится в трехвалентном состоянии. Образование этого интермедиата является отправной точкой процессов последовательного образования более долгоживущих комплексов Pt(III).

Шестая глава посвящена фотофизике и фотохимии псевдогалогенидного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водных и этанольных растворах.

В **седьмой главе** описаны фотофизика и фотохимия комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле, спиртовых и водных растворах. Важной чертой этих комплексов является зависимость природы фото процессов от длины волны облучения.

Восьмая глава посвящена фотофизике и фотохимии комплекса OsCl_6^{2-} . Показано, что фотохимия OsCl_6^{2-} в водных растворах подобна фотохимии комплекса PtBr_6^{2-} .

В девятой главе представлены результаты исследований фотохимических процессов в двух смешаннолигандных комплексах Pt(IV): цис, транс-[Pt^{IV}(этилендиамин)(I)₂(OH)₂] и цис, транс-[Pt^{IV}(этилендиамин)(I)₂(CH₃COO)₂]. Анализ полученных результатов, позволил предложить механизмы образования комплекса ос-[Pt^{IV}(этилендиамин)(I)(OH)₃].

В заключении сформулированы **основные результаты и выводы.**

Замечания по диссертационной работе

1. На страницах 253-254 утверждается, что "амплитуды S_A, полученные при возбуждении на 400 нм, имеют максимум в области 555-575 нм, в то время как для спектров S_A, полученных при возбуждении на 320 нм, характерно наличие широкого плато в области 470-560 нм. Таким образом, мы полагаем, что амплитуды S_A соответствуют начальному Франк-Кондоновскому состоянию комплекса Pt(SCN)₆²⁻." Читателю остается только догадываться, почему сделано такой вывод.
2. В диссертации используется много уравнений, описывающих концентрационные и частотные зависимости различных физических величин, однако не всегда указывается, как и при каких условиях они были получены. В некоторых случаях отсутствуют ссылки на первоисточник (смотрите, например, уравнения 7.31, 7.74 (здесь опечатка должен быть номер 7.39), 7.41, 7.44, 9.2).
3. В 7 главе достаточно убедительно показано, что первичным актом фотолиза комплекса IrCl₆²⁻ является элементарная реакция $(IrCl_6^{2-})^* + CH_3OH \rightarrow IrCl_6^{3-} + \cdot CH_2OH + H^+$ (7.8). Однако утверждение на странице 260 о том, что первичным актом фотолиза, описываемый схемой (7.8), является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс не было обосновано. Это утверждение предполагает, что сначала происходит перенос электрона, а затем отрыв протона. Исследования же протонсвязанного переноса электрона показывают, что в общем случае перенос протона и электрона могут протекать не только в разной последовательности, но и параллельно, по концертному механизму.
4. В 9 главе на странице 355 при анализе дифференциальных спектров поглощения интермедиатов (SADS), полученных после обработки кинетических кривых для комплекса **1**, сделано предположение, что второй наблюдаемый процесс S_B → S_C с характерным временем 4.4 пс отражает колебательное охлаждение и, возможно, релаксацию среды. Обычно колебательное охлаждение сопровождается заметным сужением спектра, а релаксация среды его сдвигом, но ни один из этих эффектов ясно не проявляется при переходе от спектра S_B к спектру S_C (Рис. 9.10).

5. На странице 201 использован термин горячий электронный терм. По-моему, горячим может быть состояние, но не терм.
6. На рисунке 6.9b дано неправильное обозначение оси абсцисс.

Публикации, отражающие основное содержание работы, и апробация результатов

По теме диссертационной работы опубликованы: один обзор, 26 статей в рецензируемых журналах, 2 главы в коллективных монографиях 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 24 работы в сборниках трудов научных конференций. Публикации по теме исследования содержат все основные результаты, представленные в диссертации. Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию на многих международных конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Поставленные в работе цели достигнуты, полученные результаты достоверны.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Глебова Евгения Михайловича «Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы» обладает внутренним единством и является законченным научным исследованием, проведенным на высоком научном уровне. Совокупность разработанных автором теоретических положений можно квалифицировать как научное достижение в исследовании фотофизических и фотохимических свойств комплексов платиновых металлов, создающих возможности их использования в фотокатализе, фотохимическом синтезе металлических наночастиц и фотохимиотерапии, с перспективой внедрения в практику. Работа полностью соответствует паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Считаю, что диссертационная работа «Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Глебов Евгений Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Иванов Анатолий Иванович
доктор физико-математических наук

специальность 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»), профессор
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Волгоградский государственный университет»

Адрес: 400062, Южный федеральный округ, Волгоградская область,
г. Волгоград, Пр. Университетский, 100.

Тел.: +7(8442) 46-48-94

Электронная почта: anatoly.ivanov@volsu.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные
с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«31» января 2020 года

А.И. Иванов

Подпись Иванов А.И. _____ заверяю
Ученый секретарь федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Волгоградский государственный
университет»
Н.В. Лисовская 20 20

