

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Глебова Евгения Михайловича

«Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы»),

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

Фотохимия комплексов платиновых металлов исследуется уже в течение 200 лет. Систематическое изучение фотохимических реакций координационных соединений стационарными методами без временного разрешения началось в середине XX века. Рассматривались практически все металлы таблицы Менделеева в комплексах с лигандами все более сложной структуры.

Параллельно накоплению первичной информации в 50-е годы XX века стали развиваться импульсные методы изучения фотохимических реакций, основанные на прямой регистрации промежуточных частиц (импульсный фотолиз, сначала ламповый, потом лазерный, люминесценция и магнитно-резонансные методы с временным разрешением). Современный этап в фотохимии и фотофизике во многом связан с применением фемтосекундной лазерной техники. В настоящее время в распоряжении фотохимиков имеется возможность сканирования всех этапов фотопревращений во времени, начиная с поглощения светового кванта. Дополнительная возможность обеспечивается развитием квантовой химии – расчеты позволяют осуществлять идентификацию короткоживущих интермедиатов по электронным и колебательным спектрам поглощения. Таким образом, совокупный потенциал современной науки позволяет провести полное исследование фотохимии любого не слишком сложного соединения: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Возможность полного экспериментального описания привела к тому, что фотофизика и фотохимия некоторых типов комплексов, имеющих, по мнению исследователей, особое значение (пример – полипиридилные комплексы рутения) изучена максимально подробно.

На фоне такого информационного всплеска может показаться парадоксальным, что фотохимия простых систем, в частности, галогенидных комплексов переходных металлов, не сильно продвинулась с 70-х годов прошлого века. Многие представления, сформированные в 60-е годы XX века на основе стационарных экспериментов, дожили до

настоящего времени, так и не получив адекватного экспериментального обоснования. Логическая цепочка «от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов» реализована лишь для небольшого количества соединений.

До 70^х годов прошлого века фотохимия простых комплексов платиновых металлов носила исключительно фундаментальный характер. Простота строения комплексов позволяла экспериментально проверять механизмы фотолиза, предложенные из общих соображений. В последней четверти XX века область приобрела прикладное значение. Основные прикладные моменты в фотохимии простых галогенидных комплексов платиновых металлов - это фотокатализ, фотохимический синтез металлических наночастиц и фотохимиотерапия злокачественных опухолей.

Представляется очевидным, что для всех потенциальных областей применения фотохимии комплексов металлов платиновой группы необходимо детальное знание механизмов фотофизических и фотохимических процессов. Таким образом, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Задача, поставленная автором – исследование полной цепи фотопревращений для комплексов в растворах, - является фундаментальной. В плане фундаментальности автор следует традициям новосибирской фотохимической школы, заложенным Н.М. Бажиным и В.Ф. Плюсниним. Характерной особенностью работы является широкое применение фемтохимии, что на сегодняшний день все еще не является тривиальным для фотохимии.

Диссертация изложена на 409 страницах машинописного текста. 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 из 510 пунктов.

В первой главе рассмотрен исторический аспект проблемы, определено место работ автора в данной области, указаны цели, обоснована актуальность работы и описан личный вклад автора.

Вторая глава представляет собой обзор литературы по фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов. Обзор начинается с рассмотрения основ спектроскопии и фотохимии координационных соединений. Далее подробно проанализирована литература по спектроскопии, фотохимии и радиационной химии целевых соединений. Отдельной частью обзора является описание особенностей сверхбыстрых процессов для координационных соединений. Завершает обзор экскурс в основные области применения фотохимии комплексов платиновых металлов.

Третья глава является методической, в основном она посвящена описанию используемых установок лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

Главы 4 – 9 содержат подробное описание фотофизики и фотохимии целевых соединений: комплексов PtBr_6^{2-} , PtCl_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$, IrCl_6^{2-} , OsCl_6^{2-} и смешаннолигандных комплексов Pt(IV). Во всех случаях автор пытается реализовать центральную идею: от поглощения светового кванта до конечных продуктов. Комбинация сверхбыстрой спектроскопии (временной диапазон 100 фс – 500 пс) для исследования первичных фотофизических и фотохимических процессов, лазерного импульсного фотолиза (100 нс – 100 мс) для исследования реакций долгоживущих интермедиатов и стационарного фотолиза для регистрации конечных продуктов позволяет строить обоснованные механизмы фотолиза. В ряде случаев для идентификации интермедиатов используются низкотемпературные эксперименты (комплексы PtBr_6^{2-} и IrCl_6^{2-}) и квантовая химия (OsCl_6^{2-}). Для некоторых систем рассматриваемые процессы весьма сложны, несмотря на простое строение исходных соединений. Прежде всего это относится к сильно зависящей от растворителя цепной фотохимии комплекса PtCl_6^{2-} . Механизмы процессов, предложенные автором, во всех случаях выглядят обоснованными.

В Заключение автор фиксирует текущее состояние дел по каждому из исследованных комплексов и намечает пути дальнейшей работы.

Выводы изложены довольно коротко и ясно.

Основным достоинством диссертационной работы, как было сказано выше, является ее фундаментальность. Для некоторых из рассмотренных соединений достигнута конечная цель - полное описание фотофизики и фотохимии. Это комплексы PtBr_6^{2-} (где параллельно с авторами приложила усилия группа проф. Тарновского, из Университета Боулинг Грин, США) и OsCl_6^{2-} . В других, более сложных, случаях (PtCl_6^{2-} , комплексы со смешанным составом лигандов) поле деятельности не закрыто. Дальнейший прогресс связан прежде всего с применением современных методов квантовой химии и специфических методов сверхбыстрой спектроскопии (с ИК и фотоэлектронной регистрацией). По-видимому, в дальнейшем основное развитие получают работы автора по фотохимии смешаннолигандных комплексов Pt(IV), которые моделируют системы, реально тестируемые в фотохимиотерапии злокачественных опухолей.

Результаты работы изложены в 26 статьях в международных и российских журналах хорошего уровня. Определенным признаком качества работы автора является публикация обзора в *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*

(IF 10.405). Результаты неоднократно докладывались на ведущих международных и российских конференциях по фотохимии и неорганической химии.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. В четвертой главе, посвященной фотофизике и фотохимии комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водных растворах, приведена схема фотопревращений, включающая пять последовательных стадий, однако экспериментально им соответствует только три константы (времени) скорости. Данное несоответствие требует дополнительных разъяснений. Кроме этого в последней стадии в правой части из клетки исчезает анион брома, что также требует пояснения.
2. Встречаются жаргонные обороты, например "катион переносит электрон с молекулы растворителя" - возникает вопрос - куда - сам на себя или кому-то еще?
3. Утверждения типа "радикалы могут появиться при переносе электрона с молекул метанола, находящихся во второй (напротив бромид-иона) или третьей координационных сферах" следовало бы обсудить с точки зрения энергетических характеристик процессов.
4. Приемы и формулировки, используемые в пятой главе, такие как "Интермедиат В спектрально не зарегистрирован; он необходим для согласования кинетических данных в разных временных диапазонах" не очень понятны читателю. Хотелось бы какое-либо научное обоснование предложенной структуры. Аналогично - "«невидимый» Интермедиат".
5. Используются не совсем традиционные термины "процессы фотосольватации и двухэлектронного фотовосстановления" требующие отдельных пояснений и расшифровки.

Указанные замечания не оспаривают основных выводов работы и не ставят под сомнение квалификацию автора.

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
Левин Петр Петрович
доктор химических наук
специальность 02.00.15 - кинетика и катализ
ведущий научный сотрудник лаборатории фото- и хемилюминисцентных процессов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

Российской академии наук (ИБХФ РАН)

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел. 8-843-233-70-12

Электронная почта: levinpr@mail.ru

05.02.2020

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

Подпись Левина П.П. заверяю

Ученый секретарь ИБХФ РАН

к.б.н.



С.И. Скапанкая