

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Глебова Евгения Михайловича

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

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

В настоящее время отмечается постоянно усиливающийся интерес к фотохимическим превращениям веществ, что связано с бурным развитием таких относительно молодых направлений как преобразование энергии солнечного света с помощью устройств нового поколения, фотодинамические методы разных типов в биомедицине, фотозависимые технологии и, в особенности, нанотехнологии получения высокочистых и необычных материалов. Интенсивно ведущиеся работы в этих областях неизбежно стимулируют формирование полной и ясной картины элементарных стадий и четких механизмов фотоиндуцированных превращений тех или иных веществ.

Диссертационная работа Глебова Е.М. посвящена актуальной теме первичных процессов, развивающихся под действием света в координационных комплексах платины, иридия и осмия, прежде всего, галогенидных. Начало научных исследований подобных объектов датируется началом XIX столетия, однако до настоящего времени информация об очень многих важных деталях фотофизики комплексов благородных металлов была противоречива, а ряд первичных реакций и вовсе не был известен. В выбранном направлении Глебов Е.М. обратился к частицам PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$, IrCl_6^{2-} , OsCl_6^{2-} , а также разнолигандным комплексам Pt^{IV} , имеющим в составе галогенид-анионы, для которых выполнил систематическое исследование фотофизических и фотохимических процессов в воде и органических средах при различных температурах. За кажущейся простотой строения перечисленных комплексных анионов скрываются слабо предсказуемые многостадийные механизмы их фотопревращений, что дополнительно осложняется многогранными индивидуальными особенностями электронных оболочек металлов и свойств поля лигандов. Таким образом, основным мотивом диссертационного исследования Глебова Е.М. стало выяснение первичных стадий и обнаружение короткоживущих интермедиатов процессов с участием галогенидных анионов платины, иридия и осмия, происходящих под действием света. Другим серьезным стимулом организации цикла экспериментов послужила практическая значимость фотофизических свойств комплексных соединений платиновых металлов, прежде всего в области альтернативной энергетики, нанохимии и фотомедицины.

Диссертация Глебова Е.М. имеет традиционную структуру. Она состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных результатов, представленного шестью главами, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 409 страницах, иллюстрирована 175 рисунками и 46 таблицами, а также имеет приложение, содержащее детали некоторых расчетов.

Во введении (главе 1) рассмотрена история фотохимии комплексных соединений платиновых металлов, перечислены области их фотохимического применения, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, приведено обоснование научной новизны исследования и даны формальные сведения о диссертационной работе.

В главе 2 представлен обзор литературы, который исчерпывающим образом собирает в себя известные к настоящему времени данные о спектральных свойствах и фотохимических реакциях ряда координационных соединений, механизмах фотовосстановления и фотосольватации комплексов переходных металлов, спектроскопии и фотохимии хлоридных и бромидных комплексов платины, иридия и осмия, сверхбыстрых процессах в фотофизике и фотохимии координационных соединений. Примечательно, что в конце каждого раздела литературного обзора делается обобщающее заключение, что облегчает понимание общей ситуации в данной области химической физики. Анализ литературы позволил определиться автору с выбором объектов исследования и систем для экспериментов, наметить стратегию работы, выявить необходимость использования методов исследования.

Глава 3 представляет собой методическую часть, в которой подробно рассматриваются методы исследования (стационарные методы фотохимического эксперимента, лазерный импульсный фотолиз, сверхбыстрая кинетическая спектроскопия), а также перечисляются использованные в работе реагенты и приводятся методики приготовления образцов.

Результаты диссертационной работы представлены в главах 4-9. В главах 4 и 5 обсуждаются соответственно фотофизика и фотохимия анионов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} . Фотопревращения этих комплексных соединений рассмотрены для систем в воде и спиртах, а для PtCl_6^{2-} также в ацетонитриле и хлороформе. Для фотофизических и фотохимических процессов Глебовым Е.М. выявлены высокореакционные интермедиаты и составлены схемы основных стадий превращений. Обсуждаются различия фотохимических свойств PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} , сравниваются возможности реализации внутрисферного и внешнесферного механизмов переноса электрона. В главе 6 анализируются схожие процессы с участием $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в воде и этаноле.

Глава 7 посвящена фотофизике и фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} . Интермедиаты и продукты фотопревращений были определены автором для жидких и замороженных

спиртов, а также в воде и ацетонитриле. Получены спектральные характеристики короткоживущих и стабильных частиц и предложены кинетические схемы процессов. Особый интерес представляют эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} и обсуждение первичных процессов, происходящих после возбуждения комплекса. Фотофизика и фотохимия комплекса OsCl_6^{2-} в водных растворах и метаноле описаны в главе 8. Для предположения структуры ключевого интермедиата, возникающего при фотолизе OsCl_6^{2-} в водных средах, были привлечены квантово-химические расчеты.

Заканчивается обсуждение результатов главой 9, в которой рассмотрены фотохимические реакции для двух смешаннолигандных диiodидных комплексов Pt^{IV} , наиболее близких к прототипу (фото)химиотерапевтических препаратов.

Работа прошла необходимую апробацию. Материалы диссертации были опубликованы в 26 статьях в российских и зарубежных высокорейтинговых научных журналах, главах в двух коллективных монографиях и обзоре. Экспериментальные данные и результаты были доложены и обсуждались на множестве научных конференций всероссийского и международного уровня.

Новизна и обоснованность основных положений диссертации не вызывает сомнений, что подтверждается использованием комплекса физико-химических методов, сопоставлением результатов с литературными данными и публикациями в рецензируемых изданиях.

Среди сильных сторон работы можно выделить следующее:

1) каждый раздел экспериментальных глав оканчивается промежуточными выводами, что существенно помогает оценить логику и справедливость дальнейшего общего заключения по главе и глобальных итогов диссертационной работы;

2) в рамках проведенного цикла экспериментов зафиксировано множество промежуточных и короткоживущих частиц, для которых получены спектральные характеристики, составлены схемы стадий фотопревращений галогенидных металлокомплексов, предложены и обоснованы кинетические схемы образования и гибели продуктов, что в итоге позволило сформулировать фундаментальные закономерности протекания фотоиндуцированных и термических процессов;

3) результаты экспериментов с галогенидным комплексом осмия дополнены данными квантово-химических расчетов, что является современной нормой физико-химического эксперимента.

Несмотря на положительное впечатление от ознакомления с диссертацией, при ее прочтении возникают не носящие принципиального характера следующие вопросы и замечания:

1) работа существенно выиграла бы, если бы в ее начале был приведен список сокращений и использованных аббревиатур;

2) практическая ценность результатов работы существенно возросла бы, если были бы приведены хотя бы единичные примеры применения автором изученных соединений в фотовольтаическом или фотонанохимическом эксперименте (не говоря уже про фотомедицинские испытания);

3) в экспериментах встречаются спектры поглощения с оптической плотностью выше единицы и даже вплоть до ~ 3 ; что автор может сказать о наличии агрегатов комплексных частиц и их вкладе в процесс фотопревращений, а также каков концентрационный предел выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера?

4) для экспериментов в хлороформе в качестве противоиона участвует катион четвертичного аммония $(C_4H_9)_4N^+$; по какой причине автор игнорирует образование алкильных радикалов из бутильных заместителей этого катиона?

5) методическая часть описана довольно подробно, однако ряд важных вопросов приготовления образцов не освещен, а именно какой насос (какой вакуум) был использован для откачки кислорода (воздуха) из образцов, удалялась ли HCl из хлороформа, позволяет ли двойная перегонка получать сухие спирты?

6) диссертация и автореферат содержат минимальное количество опечаток и ошибок пунктуационного характера, однако при прочтении приходится сталкиваться с некоторыми досадными вещами: на графиках (например, рисунок 5.15) встречается «поглощение, у.е.» (на самом деле, поглощение – это безразмерная величина); квантовый выход обозначен то буквой ϕ , то буквой Φ ; используются в равной степени «оптический спектр», «ЭСП», «УФ-спектр», что немного затрудняет чтение; употребляется устаревший термин «галоидный» вместо современного «галогенидный»; встречаются англоязычные обозначения наряду с русскоязычными (например, «LMCT» и «ПЗЛМ»); есть и рисунки с англоязычными обозначениями (например, рисунки 2.21-2.28, 4.15 и др.); попадаются неудачные выражения типа «гетерогенный разрыв» (с. 19), «эксперименты отсутствуют в литературе» (с. 20) и пр.;

7) в теме работы заявлены галогенидные комплексы металлов платиновой группы, хотя объектами являлись комплексы только трех металлов из шести; причины включения в ряд с галогенидными комплексами платины аниона $Pt(SCN)_6^{2-}$ не очевидны; в автореферате в разделе «Положения, выносимые на защиту» на с. 6 упоминается разнолигандный комплекс *гран*- $[Pt(NO_2)_3Cl_3]^{2-}$, о котором ничего не говорится в тексте диссертации.

Сделанные замечания ни в коей мере не подвергают сомнению выводы и заключения, сформулированные автором. Диссертация Глебова Е.М. – законченная и обстоятельно изложенная научная работа, цель которой достигнута.

Автореферат в полной мере отражает материал, представленный в диссертации. Публикации по теме исследования полностью охватывают результаты, обсуждаемые в диссертационной работе. Поставленные в работе задачи выполнены, представленные данные достоверны, сделанные выводы аргументированы. По совокупности полученных результатов диссертационная работа Глебова Е.М. представляет собой развитие такого научного направления, как первичные процессы фотоиндуцированных превращений галогенидных комплексов металлов 8 ряда группы VIIIВ Периодической системы элементов.

Считаю, что диссертация «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
Лобанов Антон Валерьевич
доктор химических наук
специальность 02.00.04 – физическая химия
профессор кафедры общей химии
Института биологии и химии

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ)
119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1.

Тел. +7 (495) 683-15-92
Электронная почта: av.lobanov@mpgu.su

«10» февраля 2020 г.

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



Подпись А.В. Лобанова
Зам. начальника
Управления делами