

Отзыв на автореферат диссертации Е.М. Глебова

«Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Фотохимия соединений металлов платиновой группы систематически изучается с середины 20-го века, однако в последние десятилетия это направление науки сильно расширилось в связи с прикладной значимостью этих исследований. Фотокаталитические приложения, использование излучения для синтеза наночастиц платиновых металлов за счет фотовосстановления и, наконец, разработка препаратов фотодинамической терапии – все это требует новых, глубоких фундаментальных знаний о механизмах взаимодействия комплексов платиновых металлов и излучения. Предлагаемая диссертация в первую очередь посвящена именно детальному анализу фотофизических и фотохимических превращений, на первый взгляд, достаточно простых галогенидных (псевдогалогенидных) комплексов платиноидов. Но именно эта простота, позволяющая адекватно моделировать соединения и их свойства методами квантовой химии, в сочетании с современными методами сверхбыстрой спектроскопии и позволила в рамках работы полноценно охарактеризовать механизмы фотопроцессов во временном интервале от первичного поглощения светового кванта (фемтосекунды) до образования устойчивых конечных продуктов. Новые фундаментальные знания, полученные в диссертации, и их возможное применение в прикладных разработках безусловно делают работу крайне актуальной.

К сожалению, в связи с ограниченным объемом автореферата не все детали работы в достаточной степени раскрыты, в связи с чем возникает ряд вопросов и замечаний:

1. По данным, представленным в автореферате, можно сделать осторожный вывод, что в ряду комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ возрастает устойчивость к фотовосстановлению. Для роданидного комплекса окислительно-восстановительных процессов не наблюдается в принципе, первичным актом фотолиза для бромидного комплекса является образование клеточной ионной пары с комплексом платины (IV), который подвергается фотоакватации в воде и восстанавливается в этаноле. И наконец для хлоридного комплекса уже первичный акт сопровождается восстановлением платины с образованием адамсоновской пары. Результат довольно интересный, учитывая, что восстановительная способность лигандов растет в ряду Cl^- - Br^- - SCN^- и можно было бы ожидать меньшей устойчивости роданокомплексов за счет внутрикомплексного восстановления. Есть ли у автора предположения, объясняющие обратную экспериментальную зависимость?
2. В автореферате достаточно подробно отражены фотопроцессы, протекающие в водных и спиртовых растворах, однако для некоторых комплексов (PtCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-}) изучены также растворы в ацетонитриле и хлороформе, информация о которых дана достаточно скупо. Возможно в диссертации есть какие-то обобщающие моменты, отражающие роль растворителя?
3. Одна из наиболее интересных частей автореферата – это последняя глава, посвященная смешаннолигандным комплексам платины. И здесь результаты тоже представлены достаточно скупо. Автор отмечает, что фотопроецесс является многостадийным, раскрывая лишь две первые стадии фотозамещения иодид-ионов. Что еще происходит с этими комплексами, остается за кадром.

Вышеотмеченные замечания не снижают ценности диссертационной работы, выполненной на хорошем уровне и с привлечением широкого спектра физико-химических методик. Диссертация Е.М. Глебова полностью отвечает требованиям ВАК, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доктор химических наук, доцент,

главный научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад Лаврентьева, 3.

e-mail: kostin@niic.nsc.ru

тел. +7 (909)534-37-23

18.02.2020



Костин Геннадий Александрович

