

**В диссертационный совет Д 003.014.02
при ФГБУН Институт химической кинетики и
горения им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук**

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Глебова Евгения Михайловича
«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

Работа посвящена исследованию первичных фотофизических и фотохимических процессов для модельных комплексов платиновых металлов (Pt, Ir и Os).

Актуальность работы обусловлена двумя факторами. Во-первых, указанные соединения находят широкое применение как в катализе и фотокатализе, где используются для синтеза активного компонента на поверхности носителей, например, путем фотовосстановления, так и в медицине для фотодинамической терапии злокачественных опухолей. Во-вторых, многие представления о фотофизике и фотохимии простых комплексов сформированы в 60-е годы и на настоящий момент оказывается, что они либо неверны, либо не раскрывают всей полноты картины протекания фотопроцессов.

В связи с вышесказанным, цель и задачи, поставленные в диссертационной работе Глебова Евгения Михайловича, являются весьма важными, а сама работа – актуальной.

Поставленная цель по исследованию первичных фотофизических и фотохимических процессов для простых модельных комплексов платиновых

металлов (шестикоординированных комплексов платины, иридия и осмия и смешанолигандных комплексов платины) в органических растворителях и водных растворах успешно достигнута. В частности, представлены и обоснованы механизмы первичных фотофизических и фотохимических процессов для таких частиц как: гексабромо-, гексахлоро- и гексароданоплатинат-анионы в воде и органических растворителях; гексахлороиридат и гексахлороосмат в воде, простых спиртах и ацетонитриле и других систем.

Положения, выносимые на защиту, полностью отражают содержание исследований, проведенных диссертантом. Автореферат написан достаточно аккуратно, информативно, ясно и доказательно.

Научная новизна и высокий уровень проведённой работы подтверждены обширным списком публикаций в уважаемых российских и иностранных журналах, а также представлением результатов на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах.

По тексту представленного автореферата имеется ряд замечаний уточняющего и дискуссионного характера:

1. На стр. 11 автореферата автор сообщает, что «Глобальная обработка массива кинетических данных....позволила извлечь спектры поглощения интермедиатов...». Вопрос: в чем суть такой «глобальной обработки» и чем она отличается от других типов обработок массивов кинетических данных?

2. Изложенный на страницах 11-12 механизм фотолиза гексабромоплатинат-аниона содержит 6 стадий которым, вероятно, соответствуют определенные характеристические времена. Вместе с тем, кинетика спада оптической плотности этого комплекса в воде в ходе экспериментов по лазерному фотолизу представлена комбинацией трех экспонент, т.е. предполагается 3 характеристических времени, а не 6. Почему?

3. В подписи к рисунку 3 указаны характеристические времена 0,37 и 15,2 пс, а в последующем тексте указываются характерные времена 380 фс и 15 пс. Это одни и те же значения с учетом точности расчетов? Если так, какова вообще погрешность расчета/измерения характеристических времен и других физических величин в работе? Насколько она может повлиять на сделанные в работе выводы?

4. На Рис. 9 непонятна надпись по оси ординат, вероятно, ввиду неверно выбранной кодировки.

5. Как справедливо указано автором в общей характеристике работы «способность комплексов Pt(IV) к фотовосстановлению до металлической платины позволяет проводить легирование фотохимически». В своей работе мы раньше легировали TiO₂ металлической платиной путем её фотовосстановления при облучении водной суспензии TiO₂ в которой содержатся гексахлороплатинат-анионы. Другой вариант – простое восстановление PtCl₆²⁻ в водной суспензии TiO₂ борогидридом натрия. Оказалось, что активность образцов Pt/TiO₂, полученных методом фотовосстановления, в реакции фотокатализитического окисления CO в разы меньше, чем у образцов, полученных методом химического восстановления¹. Можно ли, используя новые представления о поведении комплексных частиц PtCl₆²⁻ в воде под действием света, объяснить такое поведение?

Отметим, что указанные замечания, не умаляют ценности представляющей к защите работы. В целом, можно констатировать, что диссертантом было проведено систематическое исследование, которое по актуальности выбранной темы и новизне полученных результатов удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а её автор Глебов Евгений

¹ Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. UV-LED Photocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide over TiO₂ Supported with Noble Metal Nanoparticles Chemical Engineering Journal. 2017. V.314. P.600-611. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.018

Михайлович заслуживает присуждения ему искомой учёной степени доктора физико-математических наук по специальности: 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Подтверждаю свое согласие на дальнейшую обработку моих персональных данных.

28 февраля 2020г.

Козлов Денис Владимирович
доктор химических наук (02.00.15 – «кинетика и катализ»), профессор РАН
заведующий лабораторией фото- и электрокатализа
ученый секретарь ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук
Россия, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева 5
8-(383)-330-87-67

kdv@catalysis.ru
science@catalysis.ru

Денис Козлов

/Д.В. Козлов/

