

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

Фотохимия, как область химии, развивается уже более ста лет. В начале своего развития механизмы фотохимических реакций оценивались по конечным продуктам реакций. С развитием импульсных источников возбуждения и особенно импульсных лазеров и физических методов регистрации промежуточных короткоживущих состояний и продуктов реакций появилась возможность проследить за реакциями возбужденных состояний молекул и комплексов вплоть до конечных продуктов. Наряду с диагностикой состояний, по которым протекает релаксация фотовозбужденных состояний молекул, получается богатейшая информация о механизмах реакций, что дает возможность управлять этими реакциями внешними воздействиями (температурой, магнитным полем, СВЧ накачкой и др.). Вместе с тем даже для простых соединений, какими являются галогенидные комплексы платиновых металлов и широко используются в каталитических процессах, в медицине, в синтезе наночастиц, нет достоверной информации о взаимодействии возбужденных комплексов на разных этапах релаксации с растворителями, в растворах которых проводятся фотохимические реакции. Поэтому работа направленная на изучение первичных процессов в фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы несомненно является своевременной и актуальной.

Для выполнения поставленных в работе задач диссертант использовал самый современный комплекс физических методов, которые развиваются в мире для решения такого сорта задач: установки для стационарного и лазерного импульсного фотолиза (разрешение 5 нсек) и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия с временным разрешением ~ 100 фсек с привлечением методов ЭПР и ЯМР.

Судя по автореферату диссертация хорошо оформлена и состоит из девяти глав. В первой главе диссертант очень последовательно вводит читателя в историю развития фотохимии и ее современное состояние. Основные результаты диссертации изложены в главах с 4 по 9. Каждая из глав посвящена исследованию фотохимии галогенидного комплекса конкретного платинового металла в различных растворителях. В четвертой главе приведены результаты исследования промежуточных продуктов фотолиза комплекса PtBr_6^{2-} в водных и спиртовых растворах. В пятой главе приведены результаты исследования протекающих процессов при фотохимии комплексов PtCl_6^{2-} в воде, в спиртовых растворах, ацетонитриле и хлороформе. Шестая глава посвящена фотохимии псевдогалогенидного комплекса платины $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водных и этанольных растворах. В седьмой главе приведены результаты исследования фотохимических процессов комплекса IrCl_6^{2-} в водных, спиртовых растворах и ацетонитриле. Восьмая глава посвящена фотохимии комплекса OsCl_6^{2-} в водном и метанольном растворах. В девятой главе рассмотрены фотохимические реакции для двух смешаннолигандных комплексов платины Pt(IV) в водных растворах.

Итогом диссертационной работы Глебова Е.М. является завершённый цикл работ по фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов (Pt, Ir, Os) в различных растворителях и анализу протекающих процессов от возбуждения светом до конечных продуктов фотохимических реакций. Это позволило выявить особенности фотолиза исследуемых комплексов в каждом конкретном растворителе. Ниже приведены наиболее важные результаты диссертационной работы.

Фотоактивация комплекса PtBr_6^{2-} во всех исследуемых растворах приводит к гетеролитическому разрыву связи металл-лиганд.

Для фотолиза комплекса PtCl_6^{2-} в различных растворителях характерны цепные фотохимические реакции с участием короткоживущего интермедиата – первичной Адамсоновской радикальной пары.

Механизмы релаксации и реакций псевдогалогенидного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ аналогичны комплексу PtBr_6^{2-} .

Для комплекса IrCl_6^{2-} обнаружены особенности фотолиза в зависимости от типа растворителя. В спиртах первичными продуктами являются состояние комплекса IrCl_6^{3-} и радикал растворителя $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. При фотолизе в ацетонитриле происходит фотосольватация с образованием $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})$.

При фотолизе OsCl_6^{2-} в водных растворах отмечается гетеролитический разрыв связи Os – Cl. Согласно квантово-химическим расчетам короткоживущим интермедиатом является комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ в триплетном состоянии.

Фотохимия комплексов платины со смешанным составом лигандов представляет особый интерес, поскольку эти комплексы используются в фотохимиотерапии. Автором показано, что сложность протекания фотохимических реакций с участием смешаннолигандных комплексов Pt(IV) определяется их многостадийностью с участием процессов окисления и восстановления.

Несмотря на то, что для практически всех фотохимических реакций с участием исследуемых комплексов проведены квантово-химические расчеты фотохимических процессов, только для комплексов PtBr_6^{2-} и OsCl_6^{2-} они хорошо согласуются с экспериментальными данными.

По тексту автореферата (по-видимому это относится и к диссертации) есть ряд замечаний.

- 1) Глава 2, посвященная литературному обзору, как следует из текста, разбита на ряд пунктов. На самом деле это не пункты, а разделы, посвященные результатам исследования свойств, фотофизике и фотохимии комплексов PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , IrCl_3^{2-} и OsCl_6^{2-} - объектов, которые предстояло исследовать в данной диссертации (2.5-2.8), природе интермедиатов (2.9), сверхбыстрым процессам фотохимии координационных соединений (2.10) и перспективам применения фотохимии комплексов платиновых металлов (2.11). Но ни после пунктов/разделов (2.5-2.8) и ни в конце данной главы не дается никаких комментариев о том, что сделано другими авторами и какие задачи предстояло решить в данной работе.

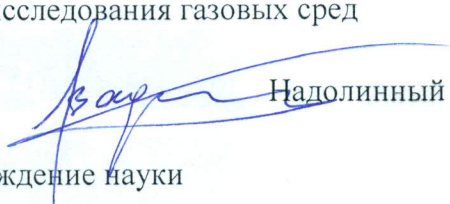
- 2) И в продолжение предыдущего замечания возникает вопрос к положениям, выносимым на защиту. Если в пунктах/разделах 2.5-2.8 приведены данные других авторов по фотофизике и фотохимии комплексов PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , IrCl_3^{2-} и OsCl_6^{2-} , то что сделано диссертантом, который выносит на защиту «подробный и доказательный механизм фотофизических и фотохимических процессов» практически для всех этих комплексов?
- 3) В главах 4 (при фотолизе водных растворов комплекса PtBr_6^{2-}), 7 (при фотолизе спиртовых растворов комплекса IrCl_6^{2-}), 8 (при фотолизе водных растворов комплекса OsCl_6^{2-}) и 9 для смешаннолигандных комплексов Pt(IV) (стр.27) непонятно, на основании каких данных приводятся квантовые выходы продуктов фотохимических реакций.
- 4) На странице 20, где приводятся данные по фотофизике и фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} , приведено уравнение (40) о взаимодействии радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ с кислородом. Откуда взялся молекулярный кислород в спиртовом растворе? Возникает предположение, что перед фотолизом растворы не обезгаживались. Тогда возникает вопрос, а как в других экспериментах готовились растворы для фотолиза, и как ведут себя продукты фотолиза по отношению к кислороду?
- 5) Выводы очень странно сформированы и стилистика предложений больше соответствует перечислению результатов.

Хочется надеяться, что в диссертации, объем которой составляет 409 страниц, подробно описаны моменты, которые вызвали вопросы. Отмеченные замечания не влияют на высокий уровень результатов диссертации и достоверность выводов.

Диссертационная работа Глебова Е.М. «Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы» соответствует специальности 01.04.17 химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Материалы диссертации апробированы на большом количестве международных и российских конференциях и опубликованы в 26 статьях в рецензируемых журналах и в 2-х главах коллективных монографий.

В целом, судя по автореферату, диссертационная работа по актуальности темы, научной новизне и практической значимости соответствует критериям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученой степени доктора наук, утвержденного Постановлением Правительства Р.Ф. от 24 сентября 2013 г. №842» и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области фотохимии и фотофизике комплексов металлов платиновой группы. А сам диссертант, Глебов Евгений Михайлович, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доктор физико-математических наук ,
главный научный сотрудник лаборатории
физико-химических методов исследования газовых сред



Надолинный Владимир Акимович

Федеральное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3,
тел.8(383)330-95-15, spectr@niic.nsc.ru

