

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии

наук

К.Л. Иванов

2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ на диссертацию Глебова Евгения Михайловича
«Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов платиновых
металлов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических
наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Актуальность работы. Данное исследование посвящено установлению механизмов фотохимических реакций с участием шестикординированных комплексов платиновых металлов. Несмотря на то, что исследование фотохимических свойств подобных комплексов продолжается уже не первое десятилетие, полная картина процессов и реакций, протекающих после поглощения кванта света, установлена для очень ограниченного круга соединений. Настоящая работа закрывает этот пробел и устанавливает основные закономерности в первичных фотофизических и фотохимических процессах в комплексах платины, иридия и осмия. Важной особенностью представленной работы является применение широкого спектра современного фотохимического и аналитического оборудования, включая стационарные (стационарный фотолиз, спектрофотометрия, спектроскопия ЭПР и ЯМР) и импульсные (наносекундный лазерный импульсный фотолиз и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия с временным разрешением от 100 фс) методы. В работе также использовались квантово-химические расчеты структуры и электронных спектров поглощения предполагаемых короткоживущих продуктов фотолиза. Это позволило автору полностью описать цепочку «от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов» для исследованных соединений. Полученные автором результаты могут быть использованы не только для дальнейших исследований фотохимических реакций с участием комплексов металлов платиновой группы, но и в практических применениях. Эти применения включают в себя использование солнечного света для выработки электроэнергии, разработка новых методов фотодинамической терапии, а также

использование фотоиндуцированных реакций для синтеза наночастиц благородных металлов. Таким образом, актуальность темы работы Глебова Е.М. не подлежит сомнению.

Научная новизна работы в первую очередь заключается в том, что впервые для ряда гексагалогенидных комплексов платиновых металлов достигнуто полное описание фотофизических процессов и фотохимических реакций – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Тем самым был пополнен очень небольшой список имевшихся в мировой литературе полностью описанных модельных систем в фотохимии координационных соединений. Кроме того, впервые исследованы фотохимические свойства комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов, моделирующих системы, тестируемые в противоопухолевой фотодинамической терапии.

Научная и практическая ценность работы.

Результаты диссертации важны для понимания фотофизических и фотохимических процессов в шестикординированных металлических комплексах. Установленная в работе способность платиновых комплексов к фотовосстановлению может быть использована для фотокаталитического расщепления воды и преобразования солнечной энергии в химическую через окислительно-восстановительные процессы, а также для синтеза наночастиц благородных металлов и создания наноструктур для материалов будущего. Результаты работы могут применяться при разработке новых методов противоопухолевой фотодинамической терапии, связанных с использованием металлических комплексов в качестве пролекарств.

Основные положения, выносимые на защиту заключаются в следующем:

Подробный и доказательный механизм фотофизических и фотохимических процессов для ряда комплексов платиновых металлов в нескольких растворителях:

PtBr_6^{2-} в воде и простых спиртах;

PtCl_6^{2-} в воде, ацетонитриле и хлороформе;

$\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в воде и этаноле;

IrCl_6^{2-} в воде, простых спиртах и ацетонитриле;

OsCl_6^{2-} в воде и метаноле;

разнолигандные комплексы Pt(IV), *цис,транс*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *цис,транс*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Диссертационная работа хорошо оформлена, написана грамотным языком, изложена на 409 страницах, состоит из введения, обзора литературы, методической части, 6 глав с изложением полученных результатов и их обсуждением, заключения, основных выводов,

приложений и списка литературы из 510 пунктов. Работа включает 175 рисунков и 46 таблиц.

Во введении обоснована необходимость проведения работы, место работы в потоке исследования фотофизики и фотохимии координационных соединений, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, отражены актуальность, научная новизна и практическая значимость. В обзоре литературы рассмотрены работы, посвященные фотофизике и фотохимии комплексов платиновых металлов. Обзор содержит достаточное полное описание литературы по строению, спектроскопии, химических и фотохимическим свойствам комплексов металлов платиновой группы, в первую очередь – известные в литературе данные о свойствах целевых соединений данной работы, комплексах PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , IrCl_3^{2-} и OsCl_6^{2-} . В обзоре также представлены сведения о сверхбыстрых фотохимических и фотофизических процессах в металлических комплексах.

Глава «Методическая часть» содержит детальное описание использованных методик исследования, включая стационарный фотолиз, лазерный импульсный фотолиз, сверхбыструю кинетическую спектроскопию, а также методы регистрации и характеристики промежуточных и конечных продуктов фотолиза.

В главах 4-9 изложены результаты исследования фотоиндуцированных реакций комплексов PtBr_6^{2-} , PtCl_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$, IrCl_6^{2-} , OsCl_6^{2-} , а также смешаннолигандных (дидиодидных) комплексов *цис, транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *цис, транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ в воде, спиртах, ацетонитриле и хлороформе. Установлено, что даже у очень близких по строению комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} фотохимические свойства заметно отличаются: если фотоактивация комплекса PtBr_6^{2-} в водном растворе приводит к образованию всего двух интермедиатов – $^3\text{PtBr}_5^-$ и $^1\text{PtBr}_5^-$, которые гибнут в течение 15 пс, то при облучении водных растворов PtCl_6^{2-} происходит формирование по меньшей мере четырех промежуточных частиц с временами жизни от 200 пс до миллисекунд. Для всех исследуемых систем установлены механизмы фотоактивации и последующих фотоиндуцированных превращений, а также выяснено влияние свойств растворителя на механизм реакции. Показано, что для всех исследуемых соединений первичными процессами, приводящими к фотохимической реакции, является гетеролитический либо гомолитический разрыв связи металл – лиганд. Дальнейшие превращения приводят либо к сольватации, либо к восстановлению исходного комплекса.

В заключении диссертации изложено подведение итогов по полученным результатам, а также обрисованы перспективы дальнейших исследований в данной области. Приведенные в конце диссертации выводы логически следуют из полученных результатов и соответствуют поставленным задачам.

Достоверность и надежность полученных результатов не вызывают сомнений. Все результаты данной работы были получены Глебовым Е.М. лично или при его непосредственном участии. В целом, диссертационная работа Глебова Е.М. производит очень хорошее впечатление, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, все выводы работы являются обоснованными.

Диссертация Глебова Е.М. является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в изучаемую проблему. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях и неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации. Хотя следует отметить, что в автореферате в основных положениях, выносимых на защиту, упоминается фотохимия комплекса гран-[Pt(NO₂)₃Cl₃]³⁻. Однако в тексте диссертации и автореферата информация об этом соединении отсутствует.

Диссертация Глебова Е.М. по объему, уровню выполнения, новизне, надежности и актуальности полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «Положение о присуждении ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям. Автор диссертации Глебов Е.М. безусловно заслуживает присуждения ему степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Глебова Е.М. «Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов» была обсуждена на семинаре лаборатории магнитно-спиновых явлений ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск (протокол № 1 от 13.01.2020 г.).

ФИО составителя:	Центалович Юрий Павлович
Почтовый адрес:	630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3 ^а
Телефон:	+7-383-330-31-36
Адрес электронной почты:	yura@tomo.nsc.ru
Наименование организации:	ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН
Должность:	главный научный сотрудник, доктор химических наук

Подпись Ю.П. Центаловича заверяю.

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н., н.с.

  Л.В. Янышолё