

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Мерещенко Андрея  
Сергеевича "Химия возбужденных состояний простых  
галогенсодержащих соединений некоторых элементов", представленную  
на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности  
02.00.09. – химия высоких энергий

Сведения о параметрах и условиях протекания фотохимических процессов галогенсодержащих соединений различных элементов чрезвычайно важны как с позиции практической реализации синтеза новых материалов/препараторов для медицины и ряда технических отраслей, так и с точки зрения углубленного понимания явлений, наблюдавшихся в окружающей нас среде. Несмотря на большое число работ, относящихся в той или иной степени к сфере фотохимии галогенсодержащих соединений, нет окончательной ясности в сверхбыстрой динамике фотохимических реакций и влиянии среды на скорости и механизмы фотоиндуцированных процессов. Поэтому тема диссертации Мерещенко А.С., посвященной исследованию сверхбыстрых процессов инициируемых поглощенным излучением, в галогенсодержащих соединениях неметаллов и галогенидных комплексах переходных металлов, является актуальной, имеет большое научное и практическое значение.

Основная часть работы состоит из введения, четырех глав и выводов. В первой главе представлен литературный обзор фотохимии галогенсодержащих соединений неметаллов и галогенидных комплексов переходных металлов. Представленный обзор позволяет понять основные закономерности фотохимии указанных типов соединений. Анализ литературы показывает, что фотохимия галогенсодержащих соединений была практически не изучена в фемтосекундном временном диапазоне до начала исследований Мерещенко А.С. по теме диссертационной работы.

Вторая глава содержит подробное описание установок, использованных при проведении экспериментальных исследований фотохимии изучаемых соединений в широком временном диапазоне. Достаточно хорошо представлена методология проводимых квантово-химических расчетов. Важно отметить уникальность спектрометра нестационарного поглощения, использовавшегося для изучения процессов, происходящих в фемто- и пикосекундных временных диапазонах. Спектрометр обеспечивает измерения спектров нестационарного поглощения в диапазоне длин волн 212–760 нм, что позволяет отслеживать практически все возможные продукты фотопреакций и возбужденные состояния большинства соединений.

Третья глава посвящена исследованию химии возбужденных состояний галогенсодержащих соединений неметаллов. В данной главе исследована сверхбыстрая фотохимия ряда полигалометанов ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{BrI}$ ,  $\text{CF}_2\text{I}_2$ ) и бромидов бора и фосфора ( $\text{BBr}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ). Для всех указанных соединений установлено, что поглощение ультрафиолетового света ведет к разрыву связи элемент-галоген с образованием атома галогена и радикального фрагмента. Показано, что в растворе данные фрагменты могут рекомбинировать, образуя необычные соединения со связью элемент-галоген-галоген, изомерные исходным молекулам. Ранее считалось, что только алкилгалогениды способны образовывать данный тип соединений. В работе Мерещенко А.С. впервые установлено, что галогенсодержащие соединения других неметаллов, таких как бор и фосфор,

способны изомеризоваться под действием света с образованием связи бор-галоген-галоген и фосфор-галоген-галоген. На примере бромоформа ( $\text{CHBr}_3$ ) показана возможность прямой изомеризации из возбужденного состояния, а не в результате рекомбинации радикальных фрагментов на основе экспериментального изучения сверхбыстрой фотохимии бромоформа в газовой фазе. Применительно к соединению  $\text{CH}_2\text{BrI}$  продемонстрирована возможность управления реакции путем варьирования длины волны излучения. В частности, при возбуждении бромидометана на длине волны 266 нм образуется изомер  $\text{CH}_2\text{-Br-I}$ , а при возбуждении на длине волны 232 нм образуется смесь изомеров  $\text{CH}_2\text{-Br-I}$  и  $\text{CH}_2\text{-I-Br}$ .

В четвертой главе отражены основные результаты исследования химии возбужденных состояний галогенидных комплексов переходных металлов. В данной главе представлены результаты исследования динамика возбужденных электронных состояний и фотохимия галогенидных комплексов меди(II) ( $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuBr}_4^{2-}$ ), платины (IV) ( $\text{PtBr}_6^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) и иридия(IV) ( $\text{IrBr}_6^{2-}$ ) при возбуждении в различные электронные состояния, такие как d-d состояния и состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ). Возбуждение изученных комплексов в d-d электронные состояния не приводит к фотохимическим реакциям. Мерещенко А.С. впервые показано, что время жизни возбужденных d-d состояний определяется формой поверхностей потенциальных энергий. При отсутствии относительно низкого по энергии пересечения с основным электронным состоянием, внутренняя конверсия происходит в фемтосекундном диапазоне. Наличие пересечения поверхностей d-d возбужденного и основного электронных состояний ускоряет внутреннюю конверсию до десятков и сотен фемтосекунд. Возбуждение изученных комплексов в состояния ПЗЛМ приводит к разрыву связи металл-галоген по гомолитическому или гетеролитическому механизму, а также к внутренней конверсии в основное и d-d возбужденные электронные состояния. Особо хотелось бы отметить подробнейшее изучение сверхбыстрой фотохимии комплексов  $\text{CuCl}_4^{2-}$  и  $\text{CuBr}_4^{2-}$ , для возбуждения которых использовался значительный набор длин волн возбуждения. Данный подход позволил однозначно интерпретировать механизм релаксации возбужденных электронных состояний.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Мерещенко А.С. основывается на большом объеме экспериментальных данных, которые хорошо подтверждаются результатами теоретических (квантово-химических) расчетов. Материалы выполненных исследований опубликованы в ведущих международных научных журналах, неоднократно докладывались на престижных международных конференциях. Часть диссертации, относящаяся к динамике сверхбыстрых фотокатализированных процессов в галогенидных комплексах меди (II) в растворе, успешно доложена на научном семинаре Института физики НАН Беларуси.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов и основных положений диссертации определяется высоким общим уровнем результатов исследований механизмов фотохимических реакций полигалометанов, которые являются ключом к пониманию множества явлений, происходящих в атмосфере, в том числе влияющих на характеристики озонового слоя. Изученные комплексы меди (II) могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для окисления и галогенирования различных органических соединений, а также для получения каталитически активных мелкодисперсных порошков металлической меди. Галогенидные комплексы благородных

металлов, изученные в работе Мерещенко А.С., могут найти применение в качестве препаратов противораковой фотодинамической терапии вследствие эффективного фотоактивированного замещения галогенидионов на другие лиганды, в роли которых могут выступать и азотистые основания, входящие в состав молекулы ДНК.

Замечания и рекомендации по диссертации:

Замечание 1 по названиям глав диссертаций:

Главу 3 следовало бы назвать «Фотохимия (а не Химия) возбужденных состояний галогенсодержащих соединений неметаллов», поскольку она посвящена исследованию именно сверхбыстрой фотохимии полигалогеналканов и галогенидов бора и фосфора. Главу 4 следовало бы назвать также «Фотохимия (а не Химия) возбужденных состояний галогенидных комплексов переходных металлов», поскольку в ней обсуждается опять сверхбыстрая динамика возбужденных электронных состояний и фотохимия ряда галогенидных комплексов переходных металлов ( $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  и др.) в растворах при возбуждении в различные электронные состояния в широком временном диапазоне.

Замечание 2 по методическим аспектам исследования фотоиндуцированных процессов, сопровождающихся переносом заряда:

Как правило, эффективность адиабатического переноса электрона (или «дырки») существенно зависит от полярности растворителя и температуры. Именно такого рода зависимости используются в экспериментах для обоснования именно перенос-зарядовых эффектов. В диссертации много внимания уделяется обсуждению процессов переноса заряда для различных комплексов, однако доказательная база не всегда достаточно обоснована экспериментально, желательно было бы изучить процессы переноса заряда в растворителях различной полярности.

Замечание 3 по результатам исследования фотоиндуцированных процессов:

а) Диссертант отмечает, что в газовой фазе изомер бромоформа диссоциирует на радикалы  $\text{CHBr}_2$  и  $\text{Br}$ . Диссоциирует ли изо-бромоформ по радикальному механизму в растворе? Может ли бромоформ диссоциировать также с образованием радикалов  $\text{CHBr}$  и  $\text{Br}_2$  в газовой фазе подобно изо- $\text{CF}_2\text{I}_2$ ?

б) Фотохимические процессы в комплексах  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  исследованы только при прямом возбуждении в состояния с переносом заряда. Однако большой интерес представляют фотохимические процессы для данных комплексов при возбуждении и в d-d возбужденные состояния, как это сделано в диссертации в отношении соединений  $\text{CuCl}_4^{2-}$  и  $\text{CuBr}_4^{2-}$ .

в) Как установлено диссертантом, при возбуждении комплексов  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuBr}_4^{2-}$  и  $\text{IrBr}_6^{2-}$  в d-d состояние с использованием излучения на длине волны 2000 нм внутренняя конверсия в случае первых двух комплексов реализуется за время менее 200 фс, а в случае третьего комплекса ( $\text{IrBr}_6^{2-}$ ) – за время порядка 360 пс. В чем причина такого сильного различия в скоростях внутренней конверсии (более чем на 3 порядка) при одинаковых энергетических зазорах между электронными состояниями?

Замечание 4 по стилю изложения темы диссертации:

В тексте диссертации в отдельных случаях встречаются стилистические неточности, как, например, на стр.17 (3-я строка снизу) “Из-за своей нестабильной природы галогениды азота притягивали научный интерес ввиду своей взрывоопасности [74]” или на стр. 167 (1-ая строка сверху) “Наносекундные и пикосекундные спектры нестационарного поглощения со временем задержки более 20 пс после возбуждения в

ПЗЛМ электронные состояния комплекса  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  идентичны, что предполагает образование трибромокомплекса меди (II) (ур. 7), который затем присоединят молекулу растворителя, превращаясь в  $[\text{CuBr}_3\text{CH}_3\text{CN}]^-$  в течение первых 20 пс (ур. 8)".

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают общую положительную оценку научного уровня работы и носят скорее рекомендательный характер. Диссертационная работа Мерещенко А.С. представляет собой целостный научный труд. Автором диссертации несомненно достигнута поставленная в работе цель. Выявленные в работе закономерности для относительно простых модельных соединений являются важным ключом к глубокому пониманию фотоиндуцированных процессов, происходящих в более сложных химических системах.

Диссертация Мерещенко Андрея Сергеевича на тему: "Химия возбужденных состояний простых галогенсодержащих соединений некоторых элементов" соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 "О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете", а ее соискатель Мерещенко Андрей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Член диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук, доцент,  
заведующий лабораторией лазерной техники и  
технологий Института физики НАН Беларуси

"23" июля 2018 г.



Рябцев Геннадий Иванович