

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Мерещенко Андрея Сергеевича на тему: «Химия возбужденных состояний простых галогенсодержащих соединений некоторых элементов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.09 - Химия высоких энергий.

Исследование фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в результате поглощения света и перевода системы в возбужденное электронное состояние, является важнейшим направлением в таком важнейшем разделе химической науки, как интенсивно развивающаяся в последнее время - химия высоких энергий. Изучение данных процессов является критическим в науке и современных технологиях для создания новых фотокатализаторов, фотогальванических элементов, фотоактивных наноматериалов и квантовых материалов, материалов фотоники, люминесцентных биомаркеров, препаратов для фотодинамической противораковой терапии, устройств микроэлектроники, разработки новых методов органического синтеза, понимания биологических и других природных процессов.

Диссидентант поставил перед собой очень сложную и важную с фундаментальной точки зрения задачу по выявлению общих закономерностей химии возбужденных состояний галогенсодержащих соединений на основе изучения динамики возбужденных электронных состояний и механизма фотохимических реакций галогенсодержащих соединений неметаллов и галогенидных комплексов переходных металлов в широком временном диапазоне. В свете вышесказанного **актуальность темы диссертационного исследования сомнений не вызывает.**

В процессе выполнения работы диссидентант широко использовал метод оптической электронной спектроскопии поглощения для исследования спектральных свойств и электронной структуры изучаемых соединений, оптической электронной спектроскопии поглощения и квантово-химических вычислительных методов. Для исследования скоростей и механизма процессов, происходящих под действием света, измерения производились методами лазерной спектроскопии нестационарного поглощения с временным разрешением, такими

как спектроскопия возбуждения-зондирования (временной диапазон от 50 фс до 1 нс) и флеш-фотолиз (временной диапазон от 50 нс до 1 мс).

Важно отметить, что экспериментальные данные подкреплены теоретическими, квантово-химическими, расчетами с применением программных пакетов Gaussian 9 и Molcas 7.8. Большинство квантово-химических расчетов проведено методом теории функционала плотности. Моделирование динамики возбужденных состояний некоторых систем было проведено с использование высокоуровневых *ab initio* квантово-химических расчетов. Для хемометрического расчета констант устойчивости и электронных спектров поглощения галогенидных комплексов меди(II) в растворе использовался программный пакет ReactLab EQUILIBRIA.

Научная новизна работы определяется как самим выбором объектов исследования, простых модельных галогенсодержащих соединений углерода, бора, фосфора, меди, платины и иридия, исследованных с высоким временным разрешением, так и установлением основных каналов релаксации возбужденных электронных состояний, изучением первичных фотохимических процессов и последующих темновых реакций данных соединений. Экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами. Впервые показано, что образование изомеров полигалометанов происходит не только по механизму рекомбинации радикалов в клетке растворителя, но и напрямую из возбужденного электронного состояния. Таким образом, реакция фотоизомеризации полигалометанов является новым типом реакции «роуминга». Выявлено, что в полярных растворителях скорость распада изомеров полигалометанов выше за счет стабилизации растворителем переходного состояния. Установлено, что фотоизомеризация не является уникальным свойством галогенсодержащих соединений углерода, таких как полигалоалканы. Галогенсодержащие соединения других неметаллов также способны фотохимически образовывать изомер со связью неметалл-галоген-галоген. Выявлены относительно долгоживущие d-d электронные состояния комплексов меди(II) и иридия (IV) с той же мультиплетностью, что и основное электронное состояние. Установлен экспериментально и подтвержден теоретически механизм релаксации d-d возбужденных электронных состояний галогенидных комплексов меди(II). Установлен механизм релаксации состояний с переносом заряда с лиганда на

металл галогенидных комплексов меди(II) и платины(IV), включая темновые реакции.

Отметим и важный **практический аспект** диссертационного исследования подробно и аргументировано изложенный А.С. Мерещенко. Детально изучена фотохимия полигалометанов, в том числе и в газовой фазе. Полигалометаны играют важную роль в химии атмосферы, хоть и присутствуют в воздухе в незначительных количествах. В связи с этим, понимание механизмов фотопреакций полигалометанов крайне важно для составления адекватных моделей состава атмосферы и ее изменений. Выявленные механизмы фотохимических реакций галогензамещенных углеводородов в газовой фазе расширят представления об атмосферной химии. Также, использование данных по фотохимии полигалометанов, в особенности химии изо-полигалометанов, позволит разрабатывать новые методы органического синтеза, например, циклопропанирование алkenов. Полученные результаты по фотохимии и фотофизике галогенидных комплексов меди(II) позволят более глубоко понять и применить адекватный подход к исследованию свойств синих белков меди, таких как пластоцианин, нитрозоцианин, умебицианин. Данные белки участвуют в процессе фотосинтеза растений и цианобактерий в качестве носителя электронов между фотосистемой II и фотосистемой I. Изученные фотохимические свойства комплексов платины(IV) и иридия(IV) помогут более системно подойти к разработке новых препаратов фотодинамической терапии.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследования сомнений не вызывает – они обеспечены применением таких современных экспериментальных методик как: оптическая электронная спектроскопия поглощения, лазерная спектроскопия нестационарного поглощения с временным разрешением, спектроскопия возбуждения-зондирования (временной диапазон от 50 фс до 1 нс) и флаш-фотолиз (временной диапазон от 50 нс до 1 мс.), воспроизводимостью результатов измерений, сопоставлением собственных результатов исследования с литературными данными. Важно отметить, что экспериментальные данные подкреплены теоретическими, квантово-химическими, расчетами с применением программных пакетов Gaussian 9 и Molcas 7.8. Всё это позволило автору успешно решить поставленные научные и практические задачи.

Автором установлено что, основные пути релаксации изученных галогенидных соединений неметаллов (р-элементов) в возбужденном электронном состоянии – разрыв связи неметалл-галоген с образованием атома галогена и соответствующего радикала и фотоизомеризация. Образующиеся изомеры имеют связь Э-Х-Х (Э – углерод, бор, фосфор, Х – галоген), обладают высокой реакционной способностью и малыми временами жизни. Показано что, изомеры со связью Э-Х-Х (Э – углерод, бор, фосфор, Х – галоген) образуются либо напрямую из возбужденного электронного состояния галогенидных соединений неметаллов как в растворе, так в газовой фазе, либо в результате рекомбинации атома галогена и сопутствующего радикала в клетке растворителя исключительно в растворе. Анализ процесса релаксации возбужденных металл-локализованных (d-d) электронных состояний галогенидных комплексов таких переходных металлов как медь(II) и иридий (IV) позволил автору утверждать что, основным является внутренняя конверсия. Времена жизни d-d возбужденных электронных состояний варьируются от десятков фемтосекунд до сотен пикосекунд. Возбуждение изученных галогенидных комплексов переходных металлов в d-d электронные состояния не приводит к фотохимическим реакциям. Полученные экспериментальные результаты, позволили автору сделать важное заключение, что возбуждение комплексов таких переходных металлов, как медь(II) и платина (IV) в электронные состояния с переносом заряда с металла-на-лиганд приводит к разрыву связи металл-галоген с отщеплением галогенид-иона либо атома галогена, сопровождающегося восстановлением иона металла. Другой канал релаксации данных электронных возбужденных состояний – безизлучательный переход в основное электронное состояние через нежеллежащие состояния с переносом заряда и d-d возбужденные электронные состояния.

По работе можно сделать следующие **замечания**:

- 1) Одной из сформулированных диссертантом задач являлось выявление влияния состава раствора на скорости протекающих процессов, механизмы и выходы продуктов последующих конкурирующих фотохимических и темновых реакций изучаемых соединений. Для галогенидов неметаллов влияние природы растворителя было в полной мере показано на примере влияния полярности растворителя на скорость обратной изомеризации. Однако в

диссертации уделено достаточно мало внимания обсуждению влияния природы растворителя на фотохимические процессы галогенидных комплексов металлов.

- 2) Диссидентом было обнаружено, что возбуждение исследованных соединений в электронные состояния с переносом заряда приводит к разрыву связи элемент-галоген. В то же время, возбуждение комплексов металлов в d-d состояния не инициируют химические реакции. Хотелось бы узнать, с чем связаны данные различия в рекреационной способности электронно-возбужденных соединений.
- 3) В данной работе основным экспериментальным методом являлась сверхбыстрая спектроскопия нестационарного поглощения. Какими ещё экспериментальными методами, помимо указанной спектроскопии, возможно изучение сверхбыстрой фотохимии выбранных объектов? Возможно ли определение структуры интермедиатов экспериментально, а не только по результатом квантово-химических вычислений?

Работа, состоящая из введения, четырех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, двух глав, посвященных исследованиям химии возбужденных состояний галогенсодержащих соединений неметаллов и галогенидных комплексов переходных металлов и их обсуждению), выводов и списка литературы, достаточно хорошо написана, литературный обзор – 185 ссылок – полностью отражает современное состояние исследований, относящихся к тематике рассматриваемой диссертации. Полученные результаты, безусловно, уже в полной мере представлены научному сообществу – опубликовано 18 статей в рецензируемых международных изданиях, сделано 34 доклада на российских и международных конференциях. Определяющий **личный вклад автора** в представленную работу также является несомненным. Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании.

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», 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, профессор, профессор
Семенов Валентин Георгиевич



03.09.2018 г.