

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета о диссертации Мерещенко Андрея Сергеевича 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

Фотохимия в настоящее время является одной из наиболее актуальных областей физической химии и химии высоких энергий. Изучение процессов, происходящих в результате поглощения света, требуется для понимания биологических процессов, таких как фотосинтез и химия атмосферы, для разработки солнечных батарей с высокой производительностью, фотокатализаторов, препаратов для фотодинамической противораковой терапии и других фотоактивных материалов. Диссертация Мерещенко А.С. посвящена изучению фотофизике и фотохимии галогенсодержащих соединений ряда металлов и неметаллов с высоким времененным разрешением. Использование в качестве объектов исследования сравнительно небольших молекул и комплексов позволило автору досконально изучить фотохимический механизм, выявить динамику образования и распада реакционных интермедиатов, а также отследить динамику релаксации электронных возбужденных состояний. Выявленные закономерности могут быть масштабированные на более сложные химические системы и использованы, например, для разработки противораковых препаратов на основе комплексов переходных металлов.

Диссертация Мерещенко А.С. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, двух глав, где представлены основные экспериментальные результаты, выводов, благодарностей и библиографии. Работа изложена на 470 страницах машинописного текста, состоит из двух частей на русском (с. 1-246) и английском (с. 247-470) языках. Список литературы включает 350 наименований.

Литературный обзор состоит из двух частей. В первой части обсуждается фотохимия полигалометанов, а также галогенидов фосфора, бора, азота и кремния. Во второй части представлен обзор фотохимии галогенидных комплексов металлов 3-5 переходных рядов. Данная глава представляет из себя обширный обзор фотохимии галогенсодержащих соединений р- и d-элементов и подготавливает читателя к обсуждению экспериментально полученных результатов.

В экспериментальной части данной работы описаны детали устройства экспериментальных установок для исследования фотоиндуцированных процессов с использованием методов фемто- и наносекундной спектроскопии нестационарного поглощения, а также методология выполнения квантово-химических расчетов. Использование указанных современных экспериментальных и теоретических методов позволяет в полной мере изучать фотохимические механизмы различных химических систем и получать экспериментальные данные, соответствующие мировому уровню.

В главе «Химия возбужденных состояний галогенсодержащих соединений неметаллов» обсуждаются результаты исследования сверхбыстрой фотохимии ряда полигалометанов и бромидов бора и фосфора. Выявлено, что при возбуждении в по*

б/ч 09/2-134 от 24.07.18

возбужденные состояния полигалометанов под действием ультрафиолетового света происходит гомолитический разрыв связи углерод-галоген с последующей рекомбинацией радикалов в клетке растворителя с образованием необычных интермедиатов со связью углерод-галоген-галоген, которые имеют полосы поглощения в видимом спектральном диапазоне. Для молекулы бромоформа в газовой фазе выявлено, что изомер HBrC-Br-Br может образовываться напрямую из возбужденного состояния бромоформа, а не в результате рекомбинации радикалов. Довольно интересная фотохимия наблюдается для молекулы бромидометана, где в зависимости от различной длины волны возбуждения (266 и 232 нм) образуются два различных изомера, $\text{CH}_2\text{-Br-I}$ и $\text{CH}_2\text{-I-Br}$. Данный результат может служить шагом к квантовому контролю фотохимических реакций. Для бромидов бора и фосфора впервые показана возможность фотохимического образования подобных изомеров со связью B-Br-Br и P-Br-Br , соответственно.

Глава «Химия возбужденных состояний галогенидных комплексов переходных металлов» посвящена исследованию сверхбыстрых процессов релаксации различных типов электронных возбужденных состояний галогенидных комплексов меди(II), иридия(IV) и платины(IV). Выявлено, что при возбуждении исследованных комплексов переходных металлов в d-dэлектронные состояния, основным каналом релаксации является внутренняя конверсия в основное электронное состояние. При возбуждении данных комплексов в состояния с переносом заряда с лиганда на металл, помимо внутренней конверсии через нижележащие d-dэлектронные состояния наблюдается разрыв связи металл-галоген, с образованием либо атома галогена, либо галогенид-иона. Для некоторых комплексов исследована химия последующих темновых реакций с участием фотопродуктов.

В выводах автором систематизированы полученные результаты исследования сверхбыстрой динамики изученных галогенсодержащих соединений металлов и неметаллов, а также проведены аналогии между возбуждением галогенсодержащих соединений неметаллов в по* возбужденные состояния и галогенидных комплексов металлов при возбуждении в состояния с переносом заряда с лиганда на металл.

После изучения данной диссертации у меня возник ряд вопросов:

- 1) Основной вопрос касается выбора объектов исследования. Общее название работы оставляет автору широкие возможности для их выбора. Тем более, что основной элемент научной новизны заключается в использовании уникальных методов фемто-, нано-, и миллисекундной спектроскопии с временным разрешением. Тем не менее, в литературном обзоре отмечается малая изученность с этих позиций полигалогенметанов и значительно меньшая - галогенсодержащих соединений бора, фосфора, азота и кремния. Однако в дальнейшем мы видим, что предметом изучения автора стали только несколько бром- и иодсодержащих полигалогенметанов и всего два неуглеродных галогенида (бромида) – PBr_3 и BBr_3 . «За кадром» осталось, например, многочисленное семейство фторсодержащих соединений, крайне интересных с точки зрения изучения фотохимических процессов. Круг исследованных комплексов d- элементов значительно шире, но с учетом огромного количества полученных соединений этого класса, конечно же, не претендует на охват всех подклассов этих интересных веществ. Поэтому хотелось бы получить у автора комментарий о причинах выбора для исследования соединений,

насколько представительной является эта выборка с точки зрения заявленных в диссертации целей. Возможно ли применение развитых автором подходов для сравнительного изучения, например, такой серии соединений: BF_3 , CF_4 , NF_3 , PF_3 , SiF_4 ?

Остальные вопросы носят более частный характер.

- 2) В работе отмечено образование изомеров алкилгалогенидов и бромидов бора и фосфора со связью неметалл-галоген-галоген. Какая электронная структура у данных соединений? Чем объясняется их различная реакционная способность в растворителях различной полярности? В какие реакции способны вступать данные изомеры?
- 3) Каким образом интерпретировались измеренные спектры нестационарного поглощения? Как происходило отнесение полос к тем или иным продуктам фотопреакции?
- 4) В работе отмечено, что при возбуждении галогенидных комплексов переходных металлов в d-dсостояние не наблюдаются фотохимические реакции, а возбуждение в состояния с переносом заряда приводит к разрыву связи металл-галоген. Чем обусловлено различное поведение комплексов переходных металлов при возбуждении в различные типы электронных состояний?
- 5) Автором было показано, что времена жизни возбужденных состояний варьируются от десятков фемтосекунд до сотен пикосекунд. Чем определяются времена жизни возбужденных состояний?

В целом данная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором подробнейшим образом изучены фотохимические и фотофизические процессы большого ряда галогенсодержащих соединений и производит очень хорошее впечатление. Полученные данные систематизированы, дано теоретическое обоснования наблюдаемым процессам, выявлены закономерности, которые будут способствовать развитию химии возбужденных состояний. Результаты исследования опубликованы в 18 научных статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 34 тезисах научных конференций. Приведенный список публикаций свидетельствует о высокой оценке работ автора научным сообществом.

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 химических наук, доцент,

Заведующий лабораторией плазмохимических методов получения высокочистых веществ,
Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН

Сенников

Сенников Петр Геннадьевич

Дата

12. 02. 2018

Подпись устроителя
Кечалыши ОИ *Н.Ю.* Родченко Н.Ю.



Отдел
кадров