

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.

Фотохимические процессы играют крайне важную роль в различных областях науки и техники. Диссидентант посвятил свою работу изучению динамики возбужденных электронных состояний и механизма фотохимических реакций галогенсодержащих соединений неметаллов и галогенидных комплексов переходных металлов в широком временном диапазоне для выявления общих закономерностей химии возбужденных состояний галогенсодержащих соединений. Изучение фотохимии модельных галогенидных соединений позволяет более глубоко понять динамику процессов в более сложных химических и биологических системах. Новизна данной работы состоит в детальном изучении сверхбыстрой фотохимии различных соединений и выявлении общих закономерностей. Так диссидентантом была изучена сверхбыстрая фотохимия галогенидов бора и фосфора, тогда как в большинстве работ внимание уделяется исключительно полигалоалканам. Также немаловажным является практическая сторона данной исследовательской работы. В своей диссертации Мерещенко А.С. глубоко изучил фотохимию полигалометанов, что играет важную роль в создании адекватных моделей химии атмосферы. Полученные результаты по фотохимии и фотофизике галогенидных комплексов меди(II) позволяют более глубоко понять и применить адекватный подход к исследованию свойств синих белков меди, таких как пластроцианин, нитрозоцианин, умацианин. 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. Таким образом Мерещенко А.С своей диссертацией внес значительный вклад в важнейшие для человека области, такие как физика, химия, экология и медицина.

Стоит отметить и строгую последовательность в изложение материалов диссертации. Работа содержит детальный литературный обзор, экспериментальную часть, теоретико-расчетную часть и выводы. Все главы логически связаны между собой, что облегчает понимание работы. Работа написана хорошим научным языком и легко читается.

Первая глава представляет собой анализ литературы, который показывает, что фотохимические процессы полигалометанов в растворах преимущественно были исследованы в пикосекундном временном диапазоне. Однако пикосекундный временной диапазон не позволяет получить информацию о первоначальных процессах фотохимической реакции, особенно, сверхбыструю динамику возбужденного состояния. Автор показывает, что фемтосекундная спектроскопия с временным разрешением в жидкой и газовой фазах ранее изучена недостаточно. Таким образом работа Мерещенко А.С позволяет пролить свет на динамику возбужденного состояния и химию короткоживущих интермедиатов полигалометанов.

Во второй главе автор подробно описывает экспериментальные установку для измерения спектров нестационарного поглощения методами возбуждение-зондирования и флеш-фотолиза. Также, вторая глава содержит в себе описание вычислительных квантово-химических методов, что позволяет удостовериться в точности приведенных расчетных данных.

Третья глава посвящена сверхбыстрой фотохимии полигалогеналканов и галогенидов бора и фосфора. Целью проделанной работы было изучение фотолиза

и исследование влияния растворителя на их фотохимию. Особое внимание было уделено фотохимии CH_2IBr в растворе и бромоформа в газовой фазе. В случае CH_2IBr показан и обоснован селективный разрыв связи углерод-галоген в полигалогеналканах после облучения светом, а в случае бромоформа – выявлены различия в поведении возбужденных молекул галогенидов неметаллов в сольватированном и свободном состояниях. Все результаты логически согласованы с расчетными данными, приведенными в работе.

В четвертой главе приводится обсуждение сверхбыстрой динамики возбужденных электронных состояний и фотохимии ряда галогенидных комплексов некоторых переходных металлов в растворе при возбуждении в различные электронные состояния в широком временном диапазоне. Также в данной главе диссертант подробно обсудил электронную структуру, термодинамику и кинетику комплексообразования хлоридных и бромидных комплексов меди(II), что дает широкий взгляд на данную тематику. В данной главе приведено детальное исследование фотохимии тетрохло- и тетробромокомплексов меди(II) при возбуждении во все d-d электронные состояния и в некоторые состояния с переносом заряда с лиганда на металл в широком временном диапазоне.

Далее приведены выводы исследовательской работы, в ходе которых подведены итоги. Автор сравнил природу возбужденных состояний галогенсодержащих соединений неметаллов и галогенидных комплексов переходных металлов, и сделал вывод, о том, что возбуждение в состояния ПЗЛМ галогенидных комплексов переходных металлов является некоторым аналогом возбуждения галогенсодержащих соединений неметаллов в состояние (неметалл) $\rightarrow\sigma^*(\text{галоген})$, что в обоих случаях приводит к разрыву связи элемент-галоген. Однако существуют и принципиальные различия. Так, в результате фотодиссоциации галогенидные комплексы переходных металлов способны образовывать как атомы галогенов, так и галогенид-ионы, в то время как галогенсодержащие соединения

неметаллов фотохимически образуют атомы и молекулы галогенов. Также, только галогенсодержащие соединения неметаллов способны фотоизомеризоваться с образованием интермедиатов со связью элемент-галоген-галоген.

Стоит заметить, что данное исследование востребовано и актуально, что подтверждено 18-ю научными статьями, опубликованными автором в международных журналах, реферируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты диссертации были успешно представлены в многочисленных докладах на всероссийских и международных конференциях.

В ходе изучения данной диссертации у меня возникли некоторые вопросы и замечания:

- 1) В разделе 2.1.3 «Наносекундная спектроскопия нестационарного поглощения с временным разрешением» была бы полезна схема установки, по аналогии со схемой фемтосекундного спектрометра нестационарного поглощения, представленном в разделе 2.1.2
- 2) В разделе 4.1.3 «Динамика возбужденных электронных состояний и фотохимия комплекса CuCl_4^{2-} в растворе», говорится о том, что были приготовлены растворы, содержащие перхлорат меди (II) и хлорид тетраэтиламмония в ацетонитриле. Концентрации были выбраны таким образом, чтобы большинство комплексов меди (II) существовало в растворе в виде комплекса CuCl_4^{2-} . Хотелось бы видеть конкретные значения концентраций перхлората меди (II) и хлорида тетраэтиламмония.

Следует отметить, что данные замечания не влияют на общее положительное впечатление о диссертации. Работа является логически завершенной, систематичной и подробной с точки зрения описания.

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 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, профессор, и.о. зав. Кафедрой радиохимии,



Смирнов Игорь Валентинович

06.09.2018