

ОТЗЫВ

председателя 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

Представленная к защите диссертация состоит из Введения, четырёх глав, Выводов и списка цитируемой литературы.

Во Введении дано обоснование актуальности выполненных исследований и продемонстрирована их научная новизна и практическая значимость. Актуальность тематики диссертации, представляющей исследование механизма фотохимических реакций простейших галогенидов переходных и непереходных элементов, обусловлена несколькими причинами, из которых следует выделить изучение фундаментальных закономерностей химии возбужденных состояний в широком интервале времен, в том числе, в области соответствующей первым элементарным актам превращений возбужденных молекул. Такие исследования стали возможны только с применением современной лазерной и спектральной техники, такой как фемтосекундные лазеры и высокоскоростная техника регистрации спектров промежуточных продуктов превращений возбужденных молекул. Детальный анализ механизма этих процессов на относительно простых системах, которые были выбраны автором, открывает возможности перенесения полученных закономерностей на значительно более сложные системы, имеющие огромное практическое значение, такие как перспективные фотокатализаторы и фотогальванические элементы, фотоактивные наноматериалы, препаратов для фотодинамической терапии и другие современные технологии с использованием энергии света. Кроме того, раскрытие фундаментальных особенностей превращений фотовозбужденных молекул создает перспективы прорыва в смежных областях науки, таких как биология (механизмы зрения, процессы фотосинтеза, биоимиджинг) или синтетическая химия (тонкий органический синтез, основанный на фотовозбуждении реагентов). Дополнение экспериментальных исследований расчетными методами высокого уровня, как это сделано в рассматриваемой работе, является естественным для современной науки и позволяет верифицировать интерпретацию полученных данных независимым способом.

В первой главе проделан анализ опубликованной научной литературы и систематизированы полученные к настоящему времени данные по фотохимии различных групп простейших галогенидов непереходных элементов (углерода, бора, кремния и азота) и типических соединений галогенидных комплексов переходных металлов (Cu, Co, Ir, Pt). Анализ литературных данных показал, что несмотря на повышенный интерес к исследованию химии возбужденных состояний галогенидов переходных и непереходных элементов, до настоящего времени изучение механизма этих реакций по вполне понятным причинам ограничивалось временными рамками нано- и, в ряде

Вх: 09/2-145 от 10.09.2018

случаев, пикосекундной кинетики. Эти рамки не давали возможности проследить механизм элементарных химических превращений, наступающих непосредственно за переходом молекул в возбужденное состояние и охватывающих временные интервалы от 100 фемтосекунд до нескольких сотен пикосекунд, хотя именно эти превращения имеют фундаментальное значение для этого раздела химии и определяют дальнейшие пути трансформации этих соединений в фотохимических реакциях. При этом в области фотохимии галогенидов р-элементов наиболее подробно изучены фотопревращения полигалогенметанов в растворе и в газовой фазе, тогда как сведения о фотохимии полигалогенидов бора, фосфора, кремния и азота фрагментарны и выводы о механизме соответствующих реакций базируются, в основном, на косвенных данных.

Выполненный автором обзор имеющихся литературных данных показал, что фотохимия и фотофизика комплексов d-элементов является существенно более сложной поскольку в соединениях этого класса реализуются различные типы оптических возбужденных состояний разной орбитальной природы (d-d переходы и переходы с переносом заряда), а также возможны изменения спиновой мультиплетности возбужденных молекул, в результате т.н. процессов интеркомбинационной конверсии. Для этих процессов характерны очень разные временные интервалы и именно поэтому систематическое исследование фотопревращений галогенидов переходных металлов в широком (от фемто- до миллисекунд) диапазоне времен жизни является крайне актуальным и способен существенно расширить наше понимание природы этих процессов и возможностей направленного влияния на их результат.

Во второй главе автором описаны методики и установки, использованные автором в экспериментах фемто- и наносекундной спектроскопии нестационарного поглощения с временным разрешением, а также вычислительные методы, применяемые для исследования структуры и динамических характеристик возбужденных состояний и продуктов их превращений. Выбранные экспериментальные методики и параметры квантовохимических расчетов позволяют адекватно решать поставленные автором задачи.

В третьей главе приводится описание результатов исследования фотохимии галогенидов непереходных элементов (углерода, бора и фосфора) с использованием фемтосекундной спектроскопии нестационарного поглощения и обсуждение предлагаемых автором моделей описания фотохимических процессов релаксации возбужденных состояний этих молекул. Основным достижением автора в этой области является раскрытие механизмов фотохимического образования изомеров со связью галоген-галоген и путей их последующей конверсии.

Экспериментальные исследования и выполненные автором расчеты показали, что в интервале времен от сотен фемтосекунд до нескольких пикосекунд, в зависимости от состава соединения, происходит быстрое образование соответствующих изомеров, причем в растворе могут быть реализованы как диссоциативный механизм с рекомбинацией радикалов в клетке растворителя, так и механизм прямой изомеризации, т.н. “роуминг”, а в газовой фазе изомеризация идет только по каналу “роуминга”. Эти два канала образования изомеров со связью галоген-галоген являются

основными в фотохимии полигалогенметанов и именно они определяют ход и результат последующих темновых превращений этих соединений. Полученные автором данные показали, что фотохимическое образование изомеров со связью галоген-галоген присуще не только химии полигалометанов, но галогениды таких неметаллов как фосфор и бор также способны давать такие изомеры при фотовозбуждении. Несомненно, важной частью работы явилось определение кинетических параметров конверсии изомеров в различные продукты фотореакций. Например, *изо*-CHBr₃ устойчив вплоть до времен порядка 1 наносекунды, тогда как в этом же интервале времен *изо*-BBr₃ и *изо*-PBr₃ претерпевают изомеризацию в исходные молекулы. Важно отметить, что расчеты геометрии интермедиатов, их спектральных характеристик, путей релаксации возбужденных состояний с минимальной энергией и полуклассических траекторий были проделаны с использованием современных квантовохимических методов (B3LYP/aug-cc-pvTZ, XMCQDPT2, CASPT2, CCSD), которые обеспечивают надежное отнесение экспериментальных результатов к определенным типам внутримолекулярных фотохимических превращений.

В четвертой главе автор приводит результаты изучения сверхбыстрой динамики возбужденных состояний нескольких галогенидных комплексов переходных металлов (CuCl^+ , CuCl_4^{2-} , CuBr_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , IrBr_6^{2-}) при возбуждении в электронные состояния разной природы, в широком интервале времен. Хорошо известно, что галогениды меди в водных и водно-органических растворах присутствуют в виде сольватов с различным содержанием галогенид анионов. Поэтому для корректного описания фотохимии галогенидов меди в растворах необходимы сведения о константах равновесия сольватации. Автором были исследованы эти равновесия в растворах ацетонитрила и получен полный набор констант равновесия вместе с данными о структуре и электронных спектрах поглощения каждой из сольвированных форм и отнесением электронных переходов для этих частиц. Эти данные позволили выбрать оптимальные интервалы концентраций галогенид ионов в растворах для изучения динамики и фотохимии конкретных форм галогенидов меди, указанных выше. Исследование динамики возбужденных состояний и фотохимии галогенидов меди в растворах ацетонитрила показало существенное различие в поведении систем при возбуждении в d-d состояния и состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ). Если первые быстро (в фемтосекундном временном интервале) релаксируют в основное состояние, то путем релаксации вторых включают как переход в основное состояние через внутреннюю конверсию в низколежащие d-d состояния, так и образование продуктов ионной диссоциации галогенидов (CuCl_4^{2-} , CuBr_4^{2-}), что дает возможность предположить, что модой Франка-Кондона в этом случае является валентное колебание Cu-X. В случае комплекса CuCl^+ проявляется дополнительный канал радикального распада комплекса с образованием атомарного хлора.

Комpleксы благородных металлов широко используются фотокатализе и фотогальванических элементах, а также в качестве эмиттеров в OLED устройствах, поэтому исследование динамики их возбужденных состояний представляет особый интерес. В рецензируемой работе были

исследованы типические представители галогенидов третьего переходного периода, PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , IrBr_6^{3-} . Детально исследование динамики ПЗЛМ возбужденных состояний PtCl_6^{2-} с использованием комбинации методов стационарного фотолиза и нестационарной спектроскопии поглощения в широком временном разрешении (50 фс - 50 мс) дало возможность предложить новую модель фотосольватации галогенидных комплексов Pt(IV), которая включает образование ключевого интермедиата, описанного как первичная радикальная группа Адамсона $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}\dots\text{Cl}\cdot]$, с последующим постадийным замещением хлорид ионов на молекулы растворителя, имеющим характер цепной реакции. При этом основным определяющим результатом фотопроцесса является внешнесферный перенос электрона от растворителя к молекуле возбужденного комплекса. Аналогичный характер имеет реакция фотосольватации гексабромида платины.

При исследовании сверхбыстрой динамики возбужденных состояний комплекса IrBr_6^{3-} основное внимание было уделено процессам, протекающим при возбуждении в низкоэнергетические d-d состояния этой молекулы. Было показано, что в отличие от предлагаемых ранее моделей внутренняя конверсия даже между состояниями с небольшой разницей по энергии может происходить достаточно медленно в результате преобладания спин-орбитального эффекта над эффектом Яна-Теллера и что энергетический зазор между состояниями является всего лишь одним из факторов, влияющим на скорость безызлучательного перехода, наряду с характером участвующих состояний, включая вибронные и релятивистские эффекты. Эти выводы чрезвычайно важны для понимания соотношения вкладов разных по природе процессов релаксации возбужденных состояний в комплексах тяжелых переходных металлов, играющих ключевую роль в их фотохимии и фотофизике.

В разделе Выводы автором проведено обобщение полученных результатов и предложенных новых концептуальных моделей динамического поведения исследованных соединений.

По тексту диссертации хотелось бы сделать несколько замечаний.

1. Для данных представленных на рис. 3.2 и 3.3 неясно какая математика использовалась для получения сглаженных спектральных кривых. Это важно, поскольку присутствие определенных полос поглощения в этих очень "шумных" спектрах надо доказывать, применяя понятные математические модели, особенно принимая во внимание отнесение этих полос к определенным продуктам фотопроцессов и их интермедиатам. То же самое имеет отношение и к пассажу на стр. 51 "спектры нестационарного поглощения CHBr_3 полученные в результате глобальной обработки спектров".
2. В разделе 3.1.2 три страницы текста посвящены анализу литературных данных. Все это разумно было бы перенести в обзор литературы.
3. На стр. 140 описывается обработка кинетических данных с помощью полиэкспоненциального анализа, но автор не приводит, во-первых, вклада компонент, что

- важно для оценки их значимости, а также какого-либо отнесения наблюдаемых кинетик распада.
4. В схеме цепной фотосольватации хлоридного комплекса платины (стр. 181) в уравнении 23 нарушена стехиометрия реакции, а уравнение 25 выглядит бессмысленно.
 5. В оформлении текста автором допущен ряд досадных неточностей, см., например.

Стр. 7, "Экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами."

Утверждение должно быть обратным или же вместо "подтверждены" следует использовать "интерпретированы с помощью".

Стр. 43. Энергии вертикальных электронных переходов в таблице 3.1. приведены с избыточной точностью, также как и значения энергий ВЭП в таблице 3.6, сравни, например, с родственными данными таблицы 4.3 (стр. 106).

Стр. 44. В подписи к рис. 3.4 сказано про "Сканы поверхности потенциальной энергии", что в данном случае означает термин "скан"? Стр. 62, рис. 3.13 "Скан внутренней координаты реакции"???

Стр. 54, на рисунках 3.7В и 3.7.С отсутствуют спектры???

Стр. 65, Таблица 3.2, Стр. 70, Таблицы 3.3, 3.4 и 3.5, Таблица 4.6, не указано в каких единицах измерялись геометрические и спектральные параметры молекул.

6. К сожалению, в тексте встречаются опечатки, причем некоторые из них имеют смысловую нагрузку:
Стр. 14. "CHI. ...I." хотя должно быть "CH₂I. ...I."
Стр. 41. Br⁻ + Br⁻ = Br²⁻ ?????

Отмечу, что сделанные выше замечания по большей части имеют редакторский характер.

В целом диссертация А. Мерещенко представляет собой законченное исследование актуальность и новизна которого обусловлена изучением химии возбужденных состояний в фемтосекундном интервале времен, что позволило получить принципиально новую информацию о механизмах и динамике превращений молекул непосредственно после акта фотовозбуждения. Список исследованных объектов включает простейшие галогениды переходных и непереходных элементов, которые являются почти идеальными модельными системами, позволяющими сделать репрезентативные выводы об общих характеристиках динамики возбужденных состояний соединений со связью элемент-галоген. Широкое использование этих классов соединений в разнообразных практических приложениях определяет практическую значимость выполненных исследований, которые, например, формируют фундаментальные основы применения галогенсодержащих соединений переходных металлов в таких современных технологиях как

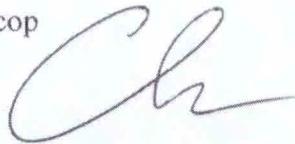
фотокатализ, фотогальванические устройства, фотодинамическая терапия и многие другие. Использованные экспериментальные методики и теоретические подходы абсолютно современны и взаимодополняют друг друга. Содержание диссертации в достаточной мере отражено в статьях, опубликованных в ведущих международных журналах.

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 00.00.00. – Химия высоких энергий. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Председатель диссертационного совета

Доктор химических наук, доцент, профессор

Туник С. П.



05 сентября 2018 г.