

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Михайлиса Александра Викторовича
«**ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)
С ДИТИОФОСФИНАТНЫМИ И КСАНТОГЕНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация Михайлиса Александра Викторовича посвящена исследованию фотохимических превращений комплексов никеля(II) с дитиолатными лигандами. Комплексы этого класса интересны тем, что способны проявлять фотохромные, фотокаталитические и сенсibiliзирующие свойства. Фундаментальной научной проблемой в данной области исследований является установление механизмов фотоиндуцируемых процессов с участием этих соединений. В работе А. В. Михайлиса предлагается подход к решению данной проблемы на основе применения времязрешённых методов оптической спектроскопии. Применяя эти методы, А. В. Михайлис установил механизмы быстропротекающих процессов в растворах комплексов $Ni(dtpi)_2$ и $Ni(xan)_2$, получил данные о кинетических и спектральных характеристиках интермедиатов, а также обнаружил и исследовал фотохромные свойства растворов $Ni(xan)_2$ и $(xan)_2$.

Результаты диссертационной работы А. В. Михайлиса опубликованы в трёх статьях в известном рецензируемом научном журнале *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, включенном в перечень Минобрнауки РФ, и индексируемом в базах данных *Web of Science* и *Scopus*, и в тезисах восьми докладов на международных и всероссийских конференциях. Необходимо отметить, что, по данным базы данных *Scopus*, кроме трёх статей по теме диссертации, А. В. Михайлис является соавтором ещё четырёх статей, посвящённых исследованию фотофизических и фотохимических свойств координационных соединений железа(III), цинка(II), кадмия(II) и лантаноидов(III), опубликованных в таких журналах, как *Dalton Transactions*, *New Journal of Chemistry* и *Journal of Luminescence*. Это свидетельствует как о широком круге интересов А. В. Михайлиса, так и получении им ценного опыта проведения исследований фотофизических и фотохимических свойств соединений других классов, не являющихся родственными тем соединениям, которые автор использовал в своей диссертационной работе, что способствует расширению научного кругозора любого исследователя.

По прочтении автореферата этой интересной и актуальной работы у меня возникли вопросы и замечания, которые приводятся ниже.

1) Каковы оценки погрешности величины радиуса «чёрной сферы» Перрена (R) для комплексов $Ni(dtpi)_2$ и $Ni(xan)_2$? Позволяют ли эти оценки утверждать, что величина R в случае комплекса $Ni(xan)_2$ ($R = 5.0 \text{ \AA}$) больше, чем в случае $Ni(dtpi)_2$ ($R = 4.4 \text{ \AA}$)? Если же оценки погрешностей этих величин действительно позволяют сделать

вывод об их значимом отличии, возникает вопрос о том, какие именно структурные особенности молекул комплексов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ и $\text{Ni}(\text{xan})_2$, о которых сделано упоминание на стр. 15 автореферата наряду с упоминанием другого фактора, способного влиять на величину R , а именно, времени жизни возбуждённого состояния, могут быть ответственны за бóльшую величину R для комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ по сравнению с комплексом $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. Оптимизированные геометрии молекул комплексов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ и $\text{Ni}(\text{xan})_2$, приведённые на рис. 1, свидетельствуют о доступности иона Ni^{2+} для взаимодействия с молекулой CCl_4 по аксиальным позициям для обоих комплексов, причём для комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ меньший объём заместителей в лигандном остове приводит (по крайней мере, по визуальной оценке) к большей доступности иона Ni^{2+} для взаимодействия с молекулой CCl_4 .

2) Расчётные и экспериментальные данные позволили автору диссертации предположить, что первой стадией из серии процессов, наблюдаемых после образования частицы $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot)$, является внутрисферная перегруппировка $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot) \rightarrow \text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot)$, связанная с переходом иона Cl^- из аксиального положения координационного узла в экваториальное. Приведённые в автореферате данные не позволяют понять, сопровождают ли эту перегруппировку другие структурные изменения, в частности, происходит ли при этом какое-либо изменение координационного числа центрального иона и/или дентатности молекул дитиофосфинатных лигандов.

3) На мой взгляд, на странице 8 автореферата стоило бы указать растворители, в которых проводилось исследование зависимости квантового выхода фотопревращения комплексов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ и $\text{Ni}(\text{xan})_2$ от концентрации CCl_4 . Хотя информация об этом приводится ниже в соответствующих частях автореферата, приведение этой информации там, где читатель впервые знакомится с объектами и методами исследования, было бы полезно.

4) На мой взгляд, некорректно использовать термин «димер» для описания двухъядерного интермедиата $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$ (см. например, стр. 15 и 16 автореферата). Дело в том, что использование этого термина (и, в равной степени, использование родственных ему терминов «олигомер» и «полимер») подразумевает наличие в структуре соединения повторяющегося структурного фрагмента – мономера. Двухъядерный интермедиат $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$, образующийся по реакции $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\cdot)$ и $[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$, такого повторяющегося структурного фрагмента не содержит, и поэтому, в строгом смысле этого слова, димером не является.

Эти вопросы и замечания к содержанию автореферата диссертации А. В. Михейлиса имеют частный характер, не снижают ценности результатов исследования и не ставят под сомнение выводы. По моему мнению, как высокий уровень экспериментальных результатов, полученных А. В. Михейлисом, и глубина их интерпретации, так и статьи А. В. Михейлиса, опубликованные в уважаемых международных журналах, характеризуют его как сложившегося исследователя

в области фотохимии и фотофизики координационных соединений переходных металлов. На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа А. В. Михейлиса соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Михейлис Александр Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Марк Борисович Бушуев
Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
Ведущий научный сотрудник лаборатории
металл-органических координационных полимеров,
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Проспект Академика Лаврентьева, 3,
г. Новосибирск, 630090
Тел. +7(383) 316 51 43
e-mail: bushuev@niic.nsc.ru

Подпись д.х.н. М. Б. Бушуева заверяю

Учёный секретарь

Института неорганической химии им. А. В. Николаева

Сибирского отделения Российской Академии наук,

Д.х.н. О. А. Герасько

19.06.2023

