

## Отзыв на автореферат

диссертации МИХЕЙЛИСА Александра Викторовича

«Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность исследования особенностей протекания фотохимических реакций координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфатными и ксантогенатными лигандами определяется тем, что дитиолатные комплексы металлов широко используются для создания оптических и фотохромных материалов, фотоэлементов и OLED устройств. Большинство исследований фотохимических процессов для этих комплексов проведено лишь с использованием стационарного фотолиза или ЭПР, что не позволяет достоверно установить природу промежуточных частиц и каналы их исчезновения. Использование современных времяразрешенных методов исследования (например, фемтосекундной спектроскопии, лазерного импульсного фотолиза) способно решить эту проблему. В диссертационной работе рассматриваются вопросы, касающиеся механизмов реакций фототрансформации дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях, а также обратимого присоединения к данным соединениям серосодержащих радикалов. Одной из особенностей дитиолатных комплексов в растворах галогенуглеводородов является фотоиндуцированный перенос электрона на молекулы растворителя. Такая фотоактивность комплексов определяет перспективность их использования в качестве фотокатализаторов.

Целью данной диссертационной работы Александра Викторовича Михайлиса явилось развитие представлений о механизмах фотохимических процессов с участием комплексов ионов переходных металлов с дитиолатными лигандами, а именно о реакциях фотоиндуцированного переноса электрона в галогенированных растворителях и реакциях обратимого присоединения серосодержащих радикалов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Определение квантовых выходов фотолиза  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  в  $\text{CCl}_4$ , и идентификация конечных продуктов.
2. Определение природы, оптических и кинетических параметров интермедиатов в фотохимии дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах
3. Определение механизмов протекания быстрых фотопроцессов для комплексов  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  в  $\text{CCl}_4$ .
4. Определение механизма фотохромных превращений для системы  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и процессов, определяющих ее фотодеградацию.

Для решения поставленных задач в распоряжении диссертанта был целый комплекс методов и оборудования, которые дополняя друг друга позволили автору диссертации решить поставленные задачи и дать полную информацию о протекающих процессах, о природе промежуточных и конечных продуктах фотохимических реакций. В число таких методов входили методы оптической спектроскопии и тонкослойной жидкостной хроматографии, лазерный импульсный фотолиз с регистрацией в широком временном диапазоне в сочетании с методами численного моделирования кинетических процессов.

Диссертантом подробно исследованы процессы протекающие при лазерном импульсном фотолизе  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu}_2)_2)$  в  $\text{CCl}_4$ . Показано, что для обоих соединений процессы протекающие с образованием короткоживущих интермедиатов во многом схожи и результатом конечных продуктов фотолиза являются для  $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$  в  $\text{CCl}_4$ :  $2\text{Ni}(\text{dtpi})_2 + (\text{dtpi})_2 + 2\text{ClNi}(\text{dtpi})$ , а для  $\text{Ni}(\text{xan})_2$  в  $\text{CCl}_4$ :  $2\text{Ni}(\text{xan})_2 + (\text{xan})_2 + 2\text{ClNi}(\text{xan})$ . Отмечено, что некоторые особенности протекания реакций с участием короткоживущими интермедиатами связаны с размерами лигандов комплексов никеля. Образование в числе конечных продуктов фотохимических реакций исходных соединений сложно назвать фотохромизмом, т.к. при этом образуются и другие соединения и комплексы никеля. В этом случае при фотовозбуждении происходит перенос электрона с комплекса никеля на молекулу растворителя и последующая реакция замещения исходных ксантогенатных лигандов на хлор.

Из замечаний хотел бы отметить следующее:

1. В автореферате отмечена жидкостная тонкослойная хроматография как метод разделения конечных продуктов, но не ясно какими методами устанавливалась структура и химическая формула конечных продуктов.
2. В автореферате отмечено, что для обнаруженных промежуточных продуктов фотохимических реакций исследовалась кинетика реакций и квантовый выход образующихся продуктов. Данные о квантовом выходе фотолиза  $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$  от концентрации  $\text{CCl}_4$  в ацетонитриле и от длины волны возбуждающего света приведены на странице 13. Что касается фотолиза  $\text{Ni}(\text{xan})_2$ , то в автореферате говорится, что зависимость квантового выхода от длины волны возбуждающего света и концентрации  $\text{CCl}_4$  в ацетонитриле аналогична для реакций с  $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ , но данные не приведены в тексте автореферата.
3. Хотя в число задач, решаемых в диссертационной работе, входило изучение кинетических параметров интермедиатов, в автореферате на странице 16 приведена только константа скорости образования интермедиата димера  $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)$ .

Отмеченные замечания не влияют на научную значимость полученных диссертантом результатов и более вероятно на все эти замечания в диссертации имеются ответы. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

Диссертанту впервые удалось определить механизмы фотоиндуцированных реакций для комплексов  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu}_2)_2)$  в  $\text{CCl}_4$ , начиная с момента зарождения первичных интермедиатов до образования конечных продуктов. Материалы диссертации хорошо апробированы на большом количестве специализированных конференций и опубликованы в трех высокорейтинговых журналах и 8 тезисах докладов на конференциях.

Диссертационная работа А.В. Михейлиса соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по пунктам пп.: п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, теории скоростей химических реакций и экспериментальные методы исследования структуры и динамики химических превращений, в том числе в межзвездной среде» и п. 5 «...лазерно-индуцированная химия и фемтохимия; молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения, химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17

«химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» для химической отрасли науки.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Михейлиса Александра Викторовича «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами» соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (последняя редакция от 20.03.2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических науки, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда задач, вносящих существенный вклад в химическую физику в части исследования фотохимических процессов при фотолизе комплексных соединений, обладающих функциональными свойствами. А автор диссертации Михейлис Александр Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Главный научный сотрудник ФГБУН

им. А.В Николаева Институт

Неорганической химии СО РАН, д.ф.-м.н.

30.05.2023 г.

 В.А. Надолинный

630090, г. Новосибирск,

пр. академика Лаврентьева, д.3

тел. 330-95-15,

электронная почта: [spectr@niic.nsc.ru](mailto:spectr@niic.nsc.ru)

Согласен на обработку персональных данных

Подпись В.А. Надолинного  
заверяю Г. Герасимова  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 30 " 05 2023 г.

