

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Михайлиса Александра Викторовича «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

### **Актуальность.**

Диссертация А.В. Михайлиса относится к одному из наиболее интересных и важных направлений химической физики, связанному с изучением первичных фотохимических реакций комплексов ионов переходных металлов с дитиолатными лигандами, и имеет большую практическую и фундаментальную значимость. Хорошо известно, что дитиолатные комплексы активно участвуют в различных фотопроцессах, таких как фотоиндуцированных реакциях перегруппировки, присоединения и диссоциации радикалов либо молекул, реакциях с переносом электрона. Тем не менее, механизмы фотопревращений дитиолатных комплексов на данный момент представляют собой малоизученную область. Так, например, в недавних работах по лазерному импульсному фотолизу дитиолатных координационных соединений были обнаружены интермедиаты различной природы, ранее не наблюдавшиеся обычными стационарными методами. Данные эксперименты показали необходимость более детального исследования фотохимии этих комплексов с привлечением более совершенных методов, разрешенных по времени. В свете данной проблемы диссертация Михайлиса Александра Викторовича «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами», представляет собой актуальную научную работу, направленную на устранение существующих пробелов в данной области и расширение представлений о механизмах фотореакций с их участием.

### **Структура и объём диссертации.**

Работа изложена на 116 страницах, содержит 38 рисунков и 9 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Диссертация написана грамотным языком, автор использует принятую терминологию.

**Во введении** к диссертации поставлена актуальность исследуемой темы и представлена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, научные положения, а также отражены теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен подробный обзор литературных источников по теме диссертации. Обсуждаются структура и спектральные свойства дитиолатных комплексов,

фотохимические процессы с участием этих соединений в растворах галогенуглеводородов, а также их реакции с различными гетероциклическими молекулами и органическими азот- и кислород- и сероцентрированными радикалами. Следует отметить правильное построение обзора литературы: приведены данные от классических пионерских работ до самых современных публикаций.

**Вторая глава** посвящена описанию примененных в диссертации методов исследования и методик проведения некоторых сложных нетипичных экспериментов, а также используемых в работе реактивов и растворителей. Следует отметить тщательность описания установок, использованных для проведения нестационарных экспериментов.

**Третья и четвертая главы** посвящены исследованию механизмов фотолиза комплексов  $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$  и  $Ni(S_2COEt)_2$  в четыреххлористом углероде соответственно. Автором сделано предположение, что зарождение первичных интермедиатов в фотохимии обоих комплексов протекает по единой схеме, включающей в себя перенос электрона с молекул комплексов в фотовозбужденном состоянии на молекулы  $CCl_4$ . Судьба образующихся в результате данного процесса промежуточных частиц – радикальных комплексов – детально изучена в работе при помощи лазерного импульсного фотолиза. Согласно предложенным автором схемам фотолиза исследованных комплексов, общими стадиями являются реакция димеризации первичных радикальных комплексов с исходными молекулами дитиолатов и последующий за ней процесс рекомбинации димерных частиц, приводящий к формированию конечных продуктов. Удалось обнаружить и ряд других интересных процессов, как например процесс внутрисферной перегруппировки координационной сферы первичного радикального комплекса, а также реакцию рекомбинации данных частиц между собой. Таким образом проведенные исследования позволили автору выделить общие закономерности в механизмах фотолиза дитиолатных комплексов, а также указать на наличие некоторых особенностей протекания фото процессов.

**В пятой главе** представлены результаты изучения механизма фотохромных процессов, наблюдаемых в растворах  $Ni(S_2COEt)_2$  и  $(S_2COEt)_2$  в  $CH_3CN$ . Продемонстрировано, что обратимая координация образующихся при фотолизе дисульфида сероцентрированных радикалов увеличивает их эффективное время жизни на несколько порядков, что дает возможность управления реакционной способностью этих частиц. Радикальные комплексы и образуемые в последующем ими более сложные димеры обладают характерными полосами поглощения в видимой области, что обуславливает возникновение фотохромного эффекта при облучении исследуемой системы светом ближней УФ-области. Исследование кинетики исчезновения данных интермедиатов

методом лазерного импульсного фотолиза в широком временном диапазоне позволило автору установить механизм, количественно описывающий наблюдаемые процессы перехода фотохромной системы в различные ее состояния. В целом, глава содержит большой объем экспериментальных данных, описывающих кинетические и спектральные характеристики интермедиатов, а также общую устойчивость фотохромной системы, что, несомненно, является одним из важных с практической точки зрения результатов диссертационной работы.

**Научная новизна работы.** Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимыми из которых являются определение механизмов фотоиндуцированных процессов превращения комплексов  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  в  $\text{CCl}_4$ , начиная с момента зарождения первичных интермедиатов до образования конечных продуктов, а также установление механизма фотохимических процессов в растворах ксантогената никеля (II) и диксантогендисульфида, приводящих к возникновению фотохромного эффекта.

**Теоретическая значимость работы.** Полученные автором результаты представляют собой новые знания в области фотохимии комплексов ионов переходных металлов с дитиолатными лигандами и имеют существенную теоретическую значимость для развития представлений о механизмах фотохимических процессов с участием подобных соединений.

**Практическая значимость работы.** Ценность работы с точки зрения практического применения полученных результатов составляет совокупный объем данных о предполагаемой структуре, оптических характеристиках и реакционной способности интермедиатов, наблюдаемых в фотохимии дитиолатных комплексов. Особую практическую ценность представляют данные о фотохромном эффекте, возникающем в системе диксантогендисульфид/ксантогенат никеля.

**Степень достоверности и обоснованности научных положений, основных выводов и результатов, сформулированных в работе.** Достоверность полученных данных и их интерпретация подтверждается публикациями результатов в международных рецензируемых изданиях и представлении их на научных конференциях различного уровня. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов конференций. Следует отметить, что все три статьи были опубликованы в ведущем журнале по фотохимии *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* издательства Elsevier.

**Автореферат** соответствует основным положениям диссертационной работы и составлен с соблюдением всех установленных требований.

Вместе с тем, по тексту диссертации следует высказать ряд **вопросов и замечаний**:

1. Возникает вопрос об аналитических методах, использованных в работе. В основном, структура комплексов интерпретируется по спектрам поглощения, хотя более информативным были бы данные ЯМР-спектроскопии, а для анализа структуры исходных соединений возможно бы было использовать метод РСА.
2. Для стационарных экспериментов в работе использовалось два типа источников излучения – ртутная лампа со светофильтрами и светодиодные источники. В чем причина использования разных типов источников излучения?
3. По главам 3 и 4 возникает вопрос об использовании растворителей. В работе исследовали лишь  $CCl_4$ , почему из большого количества галогенсодержащих растворителей был выбран именно тетрахлоруглерод, проводились ли эксперименты с другими хлорсодержащими растворителями.
4. На странице 58 текста диссертации идет речь об образовании в качестве продукта хлорида никеля (II), как было доказано образование именно этого соединения.
5. На некоторых рисунках, в частности 3.2, для части точек показана ошибка эксперимента, а для остальных точек – не показана. Это связано с большой разницей в ошибке определения квантового выхода для разных длин волн?
6. Авторы используют численное моделирование для расчета различных констант и приводят данные константы со стандартным отклонением, однако нигде нет информации о коэффициенте детерминации  $R^2$  либо каких-либо других критериях достоверности модели.
7. Не могут ли авторы выработать рекомендации по главе 5, касающиеся увеличения стабильности фотохромной системы?
8. В заключении к Главе 1 следовало бы более четко сформулировать возникшие при анализе литературы вопросы и их связь с целями работы.
9. Некоторые спектры в обзоре литературы сложно различимы в черно-белом режиме.
10. Иногда в тексте встречаются не очень удачные фразы типа «Здесь нужно сказать».

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержащую ценные в теоретическом и практическом плане сведения о фотохимии дитиолатных комплексов никеля (II). Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

Соответствие специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». Диссертационная работа соответствует 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.

#### Заключение

Диссертационная работа Михайлиса Александра Викторовича на тему «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами» полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

#### Официальный оппонент Козлова Екатерина Александровна

доктор химических наук, специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ИК СО РАН)

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.

Телефон: +7(913)7266922

Электронная почта: kozlova@catalysis.ru

05.06.2023 г.

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

Подпись в.и.с., д.х.н. Е.А. Козловой удостоверяю

Ученый секретарь, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ИК СО РАН),

к.х.н.



/ М.О. Казаков /