

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**на диссертационную работу Михейлиса 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»**

Исследование механизмов химических превращений – одна из ключевых задач химической науки, в этом русле выполнена диссертационная работа А.В. Михейлиса.

Дитиолатные лиганды и комплексы на их основе активно используются в биохимии и медицине, в аналитической химии для определения ряда металлов, в химии полимеров для стабилизации и сшивки полимеров, в нанотехнологии для стабилизации коллоидов серебра и золота, а также применяются в качестве фотокатализаторов и сенсбилизаторов. При этом в ряде процессов с участием дитиолатных комплексов важную роль играют короткоживущие радикальные интермедиаты. Известно, что зачастую такие интермедиаты могут возникать в фотохимических реакциях, как например, при фотолизе растворов, содержащих комплексы с дитиолатными лигандами. В связи с этим, метод лазерного импульсного фотолиза представляет собой удобный инструмент для исследования механизмов превращений подобных промежуточных частиц, начиная от их зарождения до перехода в стабильные продукты. Несмотря на существование в литературе отдельных работ по фотохимии подобных серосодержащих координационных соединений, природа и реакционная способность промежуточных соединений остаются в большинстве случаев неизвестными. Поэтому диссертация Михейлиса Александра Викторовича «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами», посвященная развитию представлений о механизмах превращения промежуточных частиц после воздействия УФ-излучения в непрерывном и импульсном режимах, в значительной степени восполняет этот пробел и ее тема, несомненно, является актуальной.

**Личный вклад автора.** Планирование, постановка экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, а также обработка и интерпретация полученных данных выполнены соискателем или при его непосредственном участии.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 9 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, приложения и списка цитированной литературы (185 источников).

**Во введении** представлена актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлены цель и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по проблеме исследования, информирующий о состоянии науки в области исследования.

**Во второй главе** подробно описаны применяемые автором в диссертационной работе экспериментальные методы исследования: стационарный фотолиз в растворах и замороженных матрицах, лазерный импульсный фотолиз. В разделе также приведена информация об используемых экспериментальных приемах, программном обеспечении и методике приготовления образцов. Указанный выбор экспериментальных методов исследования обеспечивает **достоверность полученных результатов**, поскольку все используемые методики и приборы аттестованы, результаты воспроизводимы.

**Третья и четвертая главы** содержат сведения о фотохимии дитиофосфинатного  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  и ксантогенатного  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  комплексов никеля(II) в  $\text{CCl}_4$ . Определение механизмов фотохимических превращений для этих двух систем выполнено по одной схеме. На основании экспериментальных данных по стационарному и лазерному импульсному фотолизу автором сделаны следующие выводы относительно механизмов наблюдаемых фотохимических реакций. В обоих случаях быстрые процессы химической трансформации дитиолатных соединений инициируются переносом электрона с фотовозбужденных комплексов на молекулы четыреххлористого углерода. Установлено, что перенос электрона не является диффузионно-контролируемым процессом, а происходит только с молекулами растворителя, которые до фотовозбуждения находились в координационной сфере комплекса. Образующиеся в результате этого радикальные комплексы в дальнейшем вступают в различные реакции с другими молекулами и интермедиатами, при этом сами они не претерпевают диссоциации с образованием свободных сероцентрированных радикалов. Механизмы исчезновения этих промежуточных частиц зависят от природы исходных координационных соединений, что следует из анализа кинетических зависимостей наблюдаемых процессов для двух исследуемых систем. В случае ксантогената никеля(II) радикальные комплексы в реакциях с молекулами исходного комплекса формируют димерные частицы, которые в дальнейшем рекомбинируют с образованием конечных продуктов фотолиза. Механизм превращения радикальных комплексов в продукты реакции для случая дитиофосфината никеля(II) усложняется дополнительными наблюдаемыми процессами: внутрисферной перегруппировкой интермедиатов, а также процессом рекомбинации этих частиц. В конце

**четвертой главы** отмечаются различия в механизмах фотопроцессов для этих двух систем от фотохимии ранее исследованных дитиокарбаматных комплексов никеля(II)

**Пятая глава** освещает механизм фотохромных процессов в растворах, содержащих комплекс  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и дисульфид  $(\text{S}_2\text{COEt})_2$  в ацетонитриле при помощи лазерного импульсного фотолиза. Показано, что сероцентрированные ксантогенатные радикалы  $\cdot\text{S}_2\text{COEt}$ , образующиеся при фотодиссоциации дисульфида, способны с высокой скоростью координироваться молекулами плоского дитиолатного комплекса. В результате возникают короткоживущие частицы радикальных комплексов, с формированием которых связан фотохромный эффект. Дальнейшие процессы, приводящие к возврату фотохромной системы в исходное состояние, определяются различными каналами исчезновения этих частиц, как, например, процессами диссоциации или димеризации. Среди полученных результатов ценность представляют сведения о спектральных и кинетических характеристиках интермедиатов, регистрируемых в процессе полного цикла трансформации фотохромной системы. Раздел также содержит подробную схему, количественно описывающую наблюдаемую кинетику фотохромного процесса. Кроме того, здесь представлены данные о фотодеградации фотохромной системы.

**Научная новизна работы** состоит в установлении 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. Помимо этого, в работе определен механизм фотохромных превращений, наблюдаемых для растворов, содержащих комплекс  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и дисульфид  $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ .

**Теоретическая значимость работы** состоит в получении фундаментальной информации в области фотохимии комплексов переходных металлов с серосодержащими лигандами.

**Практическую ценность работы** составляет совокупный объем полученных экспериментальных данных о предполагаемой структуре, оптических характеристиках и реакционной способности интермедиатов, наблюдаемых в фотопроцессах с участием дитиолатных комплексов.

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

**Содержание диссертации** полно отражено в публикациях автора: по теме диссертации опубликованы 3 статьи в высокорейтинговых журналах по профилю исследования и 8 тезисах докладов. Основные результаты многократно апробированы на международных и всероссийских конференциях.

### По работе у оппонента имеется ряд замечаний:

1. Следовало бы сократить число глав в диссертации с пяти до трех. Тем более, что главы 3—5 логично перетекают друг в друга и весьма короткие.
2. Имеются опечатки и пропуски знаков препинания.
3. Обозначения полос поглощения в тексте даны по-английски (LMCT, MLCT, CTTS...), несмотря на существование русских аббревиатур, соответственно, ПЗЛМ, ПЗМЛ и т.д. Некоторые переходы неверно названы, например, внутрелигандный переход имеет английское обозначение совсем не «LL\*» (стр. 72), а «IL» (т.е. «intra ligand»).
4. В диссертации используются данные квантово-химических расчетов, однако нет описания методики расчетов (кроме наименования метода в приложении в подписях к спектрам) и программного обеспечения, что важно для оценки достоверности результатов компьютерного счета.
5. Экспериментальная часть. Непонятно, почему дополнительно не очищались (хотя бы перегонкой) растворители (все, кроме метанола). При этом известно, что при стоянии все использованные растворители медленно распадаются, например, в ацетонитриле образуется примесь изонитрила (до 5%).
6. О достоверности результатов (формулировки диссертации и автореферата). Оппонент не сомневается в достоверности результатов, вместе с тем, хочет отметить следующее. Достоверность экспериментальных результатов НЕ обуславливается согласованностью с квантово-химическими данными, как полагает соискатель. Наоборот, как раз достоверность результатов компьютерных расчетов подтверждается экспериментом. Это аксиома. Поэтому ссылка на расчеты для обоснования валидности эксперимента не нужна.
7. Стр. 20 диссертации. Оппонент не согласен, что существует «общеизвестное правило о том, что чем сложнее структура соединений, тем ниже их растворимость...» Это утверждение чисто эмпирическое и носит весьма ограниченный характер.
8. На стр. 58 сказано: «В работе [156] при помощи методов квантовой химии показано, что энергия электронного перехода между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями в молекуле Ni(dtpi)<sub>2</sub> составляет 3.54 эВ.». Между тем, это не совсем корректно: квантовая химия может предполагать, а показывает эксперимент. В данном случае, исходя из экспериментального спектра на стр. 59 энергетическая щель ВЗМО—НСМО соответствует первой полосе поглощения (при условии, если нет других низкоэнергетических переходов, которые не отображены на спектре) и составляет (исходя из максимума в обл. 400 нм) 25 тыс. см<sup>-1</sup> ~ 3.1 эВ, а НЕ 3.54 эВ, как указано в цитированной ссылке 156. Вторая полоса с максимумом 325 нм, т.е. 3.8 эВ, и с интенсивностью на порядок выше. Высокая интенсивность электронного поглощения и является причиной фотолиза при облучении светом с  $\lambda < 350$  нм. При этом энергия электронного перехода между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями равна 3.1 эВ, исходя из ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО спектра электронного поглощения на стр. 59.
9. Стр. 63. Термин «псевдомолекулярной» неверен, надо: «псевдомономолекулярной».
10. Стр. 72. «Мазалов и соавторы при помощи расчетных методов квантовой химии показали [156], что энергия самого длинноволнового электронного перехода в молекуле Ni(xan)<sub>2</sub> составляет 3.72 эВ.» (это 333 нм) Зачем это упоминать, не понятно, потому что согласно экспериментальному спектру диссертации (рис. 4.2), интенсивной полосе с максимумом 325 нм предшествуют еще две малоинтенсивные длинноволновые

полосы: с максимумами ~420 нм и ~485 нм, соответственно. Так что переход между граничными орбиталями при 2.56 эВ (485 нм), согласно спектру автора.

11. Ссылки 161 и 171 в разделе «Список литературы» совпадают.

12. В автореферате раздел «Степень разработанности темы исследования» стоило бы сократить с двух страниц до одной трети страницы.

При этом высказанные замечания носят частный характер и не влияют на основное содержание диссертационного исследования, достоверность его результатов и выводов. Диссертационная работа А.В. Михейлиса выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность.

Автореферат соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

**Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.** По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация 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**

Диссертация А.В. Михейлиса по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости достигнутых результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу.

Диссертационная работа «Фотохимия координационных соединений ионов никеля (II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее 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».

**Официальный оппонент Лукова Галина Викторовна**  
**доктор химических наук** (специальность 02.00.04 — физическая химия),  
**ведущий научный сотрудник** Лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии, Отдел нанофотоники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)**

Адрес: 142432, г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д. 1.  
Телефон: +7(926)3931080  
Электронная почта: gloukova@mail.ru

19.05.2023 г.

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

**Подпись в.н.с., д.х.н. Г.В. Луковой удостоверяю**

Ученый секретарь Федерального  
исследовательского центра проблем  
химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ  
РАН), д.х.н.



/ Б.Л. Психа /