

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук,
чл.-корр. РАН С.В. Гнеденков



(Handwritten signature)

« 29 » 05 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук 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.

Диссертационная работа Михайлиса А.В. посвящена изучению кинетических закономерностей фотохимических превращений дитиолатных комплексов никеля (II). Проведенные соискателем исследования представляют собой логическое продолжение цикла работ, посвященных изучению фотохимии комплексов переходных металлов. В настоящее время дитиолатные комплексы переходных металлов широко используются в аналитической химии, медицине и технологии, однако их фотохимическое поведение является малоизученным. С другой стороны, они представляют собой удобный модельный объект для исследования фотохимических реакций переноса электрона, поскольку для этих соединений данный процесс не осложняется побочными фотореакциями другой природы и приводит к достаточно долгоживущим интермедиятам. Кроме того, большой интерес представляет исследование реакций взаимодействия дитиолатных комплексов со свободными органическими радикалами. Образование в таких реакциях активных промежуточных частиц зачастую приводит к возникновению фотохромных эффектов, которые могут найти применение в молекулярной электронике. Таким образом, тему диссертационной работы Михайлиса А.В. следует признать актуальной.

Научная новизна работы состоит в исследовании механизмов фотопроцессов с участием комплексов дитиофосфината и ксантогената никеля(II). В диссертационной работе при помощи лазерного импульсного фотолиза впервые определены механизмы фотолиза комплексов $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$ и $Ni(S_2COEt)_2$ в CCl_4 . Кроме того установлен детальный механизм фотохромных процессов, наблюдаемых в растворах ксантогената никеля(II) $Ni(S_2COEt)_2$ и диксантогендисульфида $(S_2COEt)_2$.

Степень достоверности и обоснованности полученных результатов и выводов

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений. Определение механизмов фотореакций проведено при помощи современных методов исследования (стационарный фотолиз в растворах и матрицах, лазерный импульсный фотолиз с разверткой в различных временных диапазонах) в комбинации с варьированием условий экспериментов (концентрации реагирующих веществ, температура реакционной среды, длина волны и интенсивность возбуждающего излучения). Достоверность также подтверждается фактами публикации результатов исследований в высокорейтинговых профильных рецензируемых журналах и их апробации на научных конференциях.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается непротиворечивостью экспериментальных данных с данными из литературных источников, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, грамотной и достаточно осторожной интерпретацией полученных результатов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные в диссертационной работе результаты представляют, как теоретическую, так и практическую ценность. Высокую фундаментальную значимость работы составляют полученные сведения о закономерностях протекания фотохимической трансформации различных дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах. С практической точки зрения большой интерес представляют результаты исследования свойств новой фотохромной системы, состоящей из дисульфида и комплекса никеля(II)

Общая характеристика работы.

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 использованной литературы, включающего в себя 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 и состоит из трех параграфов. Первый параграф данного раздела содержит подробное описание структурных и спектральных свойств некоторых комплексов переходных металлов с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами. Проведенный автором анализ имеющихся данных позволил установить, что спектры поглощения комплексов во многом зависят от природы и пространственного расположения образующих координационные соединения ионов комплексообразователя и лигандов относительно друг друга. Полосы поглощения комплексов в большинстве случаев относятся к трем типам электронных переходов: переходы с переносом заряда между центральным ионом и лигандом (LMCT), внутрелигандным переходам (LL^*), а также, малоинтенсивным переходам возбуждения d-электронов центрального иона (d-d переходы). Параграф 1.2 посвящен фотохимии и спектроскопии дитиолатных комплексов в галогенсодержащих растворителях. В рамках данной части обзора проведен анализ имеющихся в литературе данных об исследовании механизмов возникновения первичных интермедиатов и их природы. Показано, что в таких растворителях фотохимические превращения начинаются с переноса электрона от комплексного соединения к молекуле растворителя. Однако имеющиеся сведения о дальнейших процессах формирования интермедиатов и их природе весьма противоречивы: в разных источниках предполагаются различные механизмы фотопроцессов, наибольшее распространение получила версия о диссоциации возбужденных комплексов с высвобождением свободных дитиолатных радикалов в объем растворителя. Отмечается, что последние данные по фотохимии дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях, полученные с использованием метода лазерного импульсного фотолиза, показали несостоятельность данной гипотезы. Параграф 1.3 посвящен вопросам определения механизмов фотохромных процессов с участием дитиолатных комплексов и органических сероцентрированных радикалов. Данный подраздел содержит подробную информацию о структурных и спектральных особенностях известных аддуктов дитиолатных координационных соединений с некоторыми азот-, кислород-, и серосодержащими частицами. В частности, рассматриваются свойства дитиолатных комплексов с координированными гетероциклическими молекулами, выступающими в качестве экстралигандов, а также приводятся примеры стабилизации дитиолатными координационными соединениями некоторых органических короткоживущих частиц (тильных и феноксильных радикалов).

Кроме того, в параграфе рассмотрены исследованные ранее фотохромные системы, принцип работы которых основан на обратимой координации свободных сероцентрированных радикалов к плоским дитиолатным комплексам никеля (II).

Во второй главе кратко рассмотрены использованные автором экспериментальные методики и оборудование, а также используемые им экспериментальные приемы и программное обеспечение, предназначенное для численной обработки экспериментальных данных.

Третья и четвертая главы посвящены исследованию фотохимического поведения 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 тетрагидрофуране. Для каждой из систем автор изучил спектральные изменения комплексов в растворах и замороженных матрицах, а также зависимость квантового выхода фотопревращений в зависимости от концентрации CCl_4 в ацетонитриле и длины волны возбуждающего излучения. Применение лазерного импульсного фотолиза в работе позволило определить природу и кинетические зависимости превращений интермедиатов, наблюдаемых на различных стадиях фотопревращения комплексов. Такое систематическое изучение позволило выявить общие закономерности, характерные для фотохимии дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах. Во всех случаях было обнаружено, что начальной стадией, инициирующей химическую трансформацию дитиолатных координационных соединений, является перенос электрона с фотовозбужденных молекул комплексов на молекулы галогенуглеводорода. Этот процесс ведет к образованию радикальных комплексов, которые в дальнейшем по различным каналам трансформируются в конечные продукты фотолиза. Автору удалось установить различия в механизмах исчезновения этих промежуточных частиц для двух исследуемых систем.

В пятой главе представлены результаты исследования механизма фотохромных превращений в растворах, содержащих ксантогенатный комплекс никеля(II) и диксантогендисульфид в ацетонитриле. Лазерный импульсный фотолиз, примененный для исследования в данном разделе, позволил исследовать быстрые фотохимические процессы и составить их предполагаемую кинетическую схему. Наиболее существенным результатом работы является подтверждение ключевой роли координирования сероцентрированных радикальных частиц к плоским дитиолатным комплексам никеля (II). Несомненно, важным как с фундаментальной, так и практической точки зрения также является установленный и количественно охарактеризованный механизм превращений фотохромных систем на основе дисульфида и комплекса ксантогената никеля (II).

Замечания по работе:

1. Для идентификации стабильных продуктов фотолитиса комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(i\text{-Bu})_2)_2$ в четыреххлористом углероде в работе применялась тонкослойная жидкостная хроматография. Следует отметить, что данный метод не обладает достаточной характеризующей силой для установления продуктов и определения их структуры. С этой целью следовало бы использовать более информативные физико-химические методы, такие как хромато-масс-спектрометрию и ЯМР.
2. В главе 5 предполагается, что при внедрении ксантогенатного радикала в координационную сферу иона никеля образуются пятикоординационные интермеднаты. Хорошо известно, что для никеля более характерны координационные числа 4 и 6. Почему предполагается, что в координационной сфере радикального комплекса находится только один ксантогенатный радикал, а не два?
3. Автор предполагает, что в результате реакций с участием первичных радикальных комплексов в растворах образуются димеры различной структуры. Исходя из каких соображений сделаны предположения об их строении и существует ли способ каким-либо образом это подтвердить?
4. Автор утверждает, что стационарный фотолитис растворов дитиолатных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ миллимолярной концентрации в четыреххлористом углероде приводит к образованию осадка нерастворимого хлорида никеля (II). Однако для установления механизмов фотореакций при помощи метода лазерного импульсного фотолитиса использовались растворы дитиолатных комплексов существенно меньшей концентрации ($10^{-4} - 10^{-5}$ М). Соотносимы ли результаты этих двух экспериментов с учетом изменения концентрации исходного вещества в них практически на порядок?

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Михейлиса А.В. оформлена в соответствии с предъявляемыми правилами, написана понятным научным языком. Публикации и представление полученных результатов на научных конференциях в полном объеме раскрывают и передают содержание диссертационной работы. Автореферат диссертации в полной мере отражает научные положения и основные результаты и выводы диссертации. Полученные результаты, основанные на большом фактическом материале, могут быть в дальнейшем использованы в научно исследовательской практике Центра Фотохимии РАН, Института катализа СО РАН, Международного Томографического Центра СО РАН, а также химических факультетов МГУ и СПбГУ.

Заключение

На основании вышеизложенного можно сказать, что диссертация А.В. Михейлиса по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне представляет собой завершенную 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, Михайлис Александр Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Диссертационная работа Михайлиса А.В. рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на семинаре лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, протокол №1 от 29.05.2023 г.

Заведующий лабораторией
светотрансформирующих материалов
доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

Мирочник Анатолий Григорьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159
тел.8(4232)215338
e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. заверяю
Ученый секретарь ИХ ДВО РАН к.х.н.
29.05.2023 г.



Маринин Д.В.