

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 28.06.2023, № 18

О присуждении Михейлису Александру Викторовичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Фотохимия координационных соединений ионов никеля(II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 26 апреля 2023 г., протокол № 8, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Михейлис Александр Викторович**, 1994 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН. С 2021 года по настоящее время А.В. Михейлис также работает в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) в должности ассистента кафедры физической химии (по совместительству).

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор химических наук, профессор **Плюснин Виктор Федорович**, заведующий лабораторией фотохимии ИХКГ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. **Козлова Екатерина Александровна**, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ФИЦ ИК СО РАН), г.Новосибирск;
2. **Лукова Галина Викторовна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии Отдела нанофотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), г. Черноголовка - дали **положительные отзывы** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, заведующим лабораторией светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН **Мирочником Анатолием Григорьевичем**, утверждённом директором ИХ ДВО РАН, доктором химических наук, чл.-корр. РАН **Гнеденковым Сергеем Васильевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а её автор, Михайлис А.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Для идентификации стабильных продуктов фотолиза комплексов  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  и  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu}_2)_2)$  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 интермедиаты. 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 фотолиз 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 фотолиза 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?

Соискатель имеет 6 научных работ (из них 3 по теме диссертации), опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях,

входящих в список ВАК. Помимо этого, десять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и научных школ (из них 8 по теме диссертации).

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Solovyev A.I., **Mikheyliis A.V.**, Plyusnin V.F., Shubin A.A., Grivin V.P., Larionov S.V., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiophosphinate  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  complex in  $\text{CCl}_4$ . Transient species and TD-DFT calculations // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. – Vol. 381. –111857. **DOI:** 10.1016/j.jphotochem.2019.111857
2. **Mikheyliis A.V.**, Grivin V.P., Plyusnin V.F. Spectroscopy and Kinetics of Intermediates in Photochemistry of Xanthate  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  Complex in  $\text{CCl}_4$  // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2023. – Vol. 435. – 114260. **DOI:** 10.1016/j.jphotochem.2022.114260
3. **Mikheyliis A.V.**, Plyusnin V.F., Grivin V.P. Processes in photochromic system containing xanthate  $(\text{S}_2\text{COEt})_2$  disulfide and xanthate  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$  complex // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2022. – Vol. 429. – 113899. **DOI:** 10.1016/j.jphotochem.2022.113899

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, три содержат замечания. Отзывы поступили от:

- Доктора физико-математических наук **Надолинного Владимира Акимовича**, главного научного сотрудника лаборатории физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН);
- Доктора химических наук **Бушуева Марка Борисовича**, ведущего научного сотрудника лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН;

- Доктора физико-математических наук, профессора **Безносюка Сергея Александровича**, заведующего кафедрой физической и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный университет»;
- Кандидата физико-математических наук **Стася Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН;
- Кандидата химических наук **Матвеевой Анны Геннадьевны**, научного сотрудника лаборатории механохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (**Стась Д.В., Матвеева А.Г.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) В автореферате отмечена жидкостная тонкослойная хроматография, как метод разделения конечных продуктов, но не ясно какими методами устанавливалась структура и химическая формула конечных продуктов (**Надолинный В.А.**); (2) Утверждается, что при фотолизе  $Ni(xan)_2$ , зависимость квантового выхода от длины волны возбуждающего света и концентрации  $CCl_4$  в ацетонитриле аналогична для комплекса  $Ni(dtpi)_2$ , но данные не приведены в тексте автореферата (**Надолинный В.А.**); (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  $ClNi(xan)(xan^*)$  (**Надолинный В.А.**); (4) В автореферате нет сведений о применяемых автором квантово-химических методах расчета. Поэтому трудно оценить достоверность полученной в них информации о структурах и спектрах интермедиатов (стр. 14), для построения схемы фотохимических процессов (рис. 9) и т.п. (**Безносюк С.А.**); (5) Каковы оценки погрешности величины радиуса «черной сферы»

Перрена (R) для комплексов  $Ni(dtpi)_2$  и  $Ni(xan)_2$ ? Позволяют ли эти оценки утверждать, что величина R в случае комплекса  $Ni(xan)_2$  ( $R = 5.0$  А) больше, чем в случае  $Ni(dtpi)_2$  ( $R = 4.4$  А)? И если да, какие именно структурные особенности молекул комплексов  $Ni(dtpi)_2$  и  $Ni(xan)_2$ , могут быть ответственным за большую величину R для комплекса  $Ni(xan)_2$ , по сравнению с комплексом  $Ni(dtpi)_2$  (Бушуев М.Б.); (6) Приведенные в автореферате данные не позволяют понять, сопровождаются ли перегруппировку  $Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^*) \rightarrow Cl_{eq}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^*)$  другие структурные изменения, в частности, происходит ли при этом какое-либо изменение координационного числа центрального иона и/или дентатности молекул дитиофосфинатных лигандов. (Бушуев М.Б.); (7) На странице 8 автореферата стоило бы указать растворители, в которых проводилось исследование зависимости квантового выхода фотопревращения комплексов  $Ni(dtpi)_2$  и  $Ni(xan)_2$  от концентрации  $CCl_4$ . (Бушуев М.Б.); (8) некорректно использовать термин «димер» для описания двухъядерного интермедиата  $Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^*)[Ni(dtpi)_2]$  (Бушуев М.Б.)

В положительных отзывах оппонентов содержатся следующие вопросы и замечания:

**Козлова Е.А.:**

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 использовались 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».

#### **Лукова Г.В.:**

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, внутрилигандный переход имеет английское обозначение совсем не «LL\*» (стр. 72), а «IL» (т.е. «intraligand»).

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. 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  $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$  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)  $25 \text{ тыс. см}^{-1} \sim 3.1 \text{ эВ}$ , 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  $\lambda < 350 \text{ нм}$ . 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.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Михейлиса А.В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Михейлис А.В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается* компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области кинетики и механизмов протекания фотоиндуцированных процессов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике

диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

1. Показана определяющая роль переноса электрона с фотовозбужденных молекул координационных соединений на растворитель в механизмах быстрой фотохимической трансформации комплексов никеля (II) с ксантогенатными и дитиофосфинатными лигандами;

2. Установлена природа и оптические характеристики первичных интермедиатов, наблюдаемых в начальный момент времени при наносекундном лазерном импульсном фотолизе вышеперечисленных комплексов в СС<sub>4</sub>. Для случая комплекса Ni(dtpi)<sub>2</sub> обнаружен дополнительный быстрый процесс внутрисферного перестроения координационной сферы первичных промежуточных частиц, в результате чего ион хлора переходит из аксиального положения в экваториальное.

3. Методом лазерного импульсного фотолиза определены механизмы трансформации радикальных комплексов никеля. Основным каналом исчезновения первичных промежуточных частиц во всех случаях являются процессы их димеризации с молекулами исходных комплексов и последующей рекомбинации образующихся димеров. Реакция рекомбинации димеров приводит к образованию конечных продуктов – органических дисульфидов и нерастворимого в тетрахлорметане хлорида никеля(II).

4. Установлен механизм фотохромных превращений в растворах ксантогената никеля (Ni(S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>) и диксантогендисульфида ((S<sub>2</sub>COEt)<sub>2</sub>) в ацетонитриле, а также процессов, определяющих их фотодеградацию.

**Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что в результате проделанной работы установлены механизмы фотореакций, а также природа, оптические и кинетические характеристики интермедиатов, наблюдаемых при фотолизе комплексов Ni(II) с**

ксантогенатными и дитиофосфинатными лигандами в  $CCl_4$ . Полученные результаты будут способствовать дальнейшему развитию направления, связанного с установлением общих закономерностей протекания фотореакций дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях.

Значимым практическим результатом диссертационной работы также является обнаружение и исследование свойств новой молекулярной фотохромной системы, представляющей собой растворы комплекса  $Ni(S_2COEt)_2$  и  $(S_2COEt)_2$  в ацетонитриле.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** приведенные в диссертации экспериментальные данные отличаются воспроизводимостью, согласованностью с ранее полученными результатами исследований, а также с выполненными в рамках данной работы квантово-химическими расчетами и численным моделированием кинетики фотопроцессов. Достоверность положений, результатов и выводов диссертационной работы подтверждают факты публикации в международных высокорейтинговых журналах с независимым рецензированием и неоднократной их апробации на конференциях различного уровня.

**Личный вклад соискателя состоит в** осуществлении поиска, систематизации и анализе литературных данных по тематике диссертации. Планирование, постановка и проведение экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, а также обработка и интерпретация полученных данных выполнены автором диссертации или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты геометрии и оптических спектров выполнены А.И. Соловьевым и к.ф.-м.н. А.А. Шубиным, обработка и интерпретация результатов расчетов осуществлена при участии автора.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 (п. 1 «Атомно-

молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов...» и п. 5 «...лазерно-индуцированная химия и фемтохимия... 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). Соискатель Михейлис А.В. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания оппонентов, ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласился со всеми техническим замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.

На заседании 28 июня 2023 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи определения механизмов фотохимических реакций с участием координационных соединений ионов никеля(II) с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами, присудить *Михейлису Александру Викторовичу* учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 4 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 16, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета,  
д-р физ.-мат. наук, профессор

Дзюба Сергей Андреевич

Ученый секретарь диссертационного совета,  
канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович



«30» июня 2023 г.