

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Кашиной Марии Владимировны на тему: «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация М.В. Кашиной посвящена синтезу и изучению диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II), обладающих фотокаталитической активностью в условиях активации излучением видимого диапазона.

Диссертация изложена на 148 страницах текста, состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, заключение и экспериментальная часть) и списка цитируемой литературы (222 источника). Содержит 63 рисунка, 23 таблицы, 3 схемы.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, прописаны методология и методы исследования, а также степень достоверности и апробации результатов, сформулированы выносимые на защиту положения и тезисно перечислены основные научные результаты.

Актуальность темы обусловлена малой изученностью развития комплексов с металло-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами, которые имеют хороший потенциал для использования в качестве высокоэффективных фотокатализаторов. Разработка высокоэффективных фотокаталитических систем является фундаментальной задачей современных исследований, поскольку ее решение представляет возможность химическим производствам перейти на альтернативные виды энергии с одновременным повышением эффективности и экологичности.

Литературный обзор посвящен описанию фотокатализа органических реакций на основе металлокомплексов (общие принципы фотокатализа органических реакций, типы металлокомплексных фотокатализаторов органических реакций и фотокатализаторы органических реакций на основе комплексов переходных металлов) и известных на момент начала описываемых в диссертации работ комплексов переходных металлов с металло-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами. По всем перечисленным направлениям обзор литературы носит основательный характер и наполнен достаточным количеством рисунков, таблиц и ссылок на литературу, что в совокупности дает хорошее представление о современном состоянии исследований в данных областях.

«Обсуждение результатов» состоит из четырех разделов.

В первой части обсуждается взаимодействие бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с α -аминоазетротрициклами различного строения. Описываются наблюдаемые особенности протекания изученных реакций, особенности строения полученных и охарактеризованных комплексов, спектроскопические и фотофизические свойства, результаты аналитических исследований. Для интерпретации спектральных свойств комплексов были проведены нестационарные квантово-химические расчеты оптимизированных структур методом функционала электронной плотности TD DFT, а также выполнен анализ граничных орбиталей. Дополнительно, методом циклической вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение комплексов.

Второй раздел «Обсуждения результатов» посвящен описанию взаимодействия бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с метиловым эфиром 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты. Структура наполнения второго раздела подобна структуре первого раздела: особенности протекания изученных реакций, детальное обсуждение строения и свойств полученных и изученных комплексов.

В третьем разделе описывается исследование фотокаталитической активности биядерных комплексов платины(II) с диаминокарбеновыми лигандами в реакции гидросилилирования алкинов, в результате которого было показано, что модифицирование металло-N-гетероциклических диаминокарбеновых комплексов платины(II) внесением аминопиридинового фрагмента позволило разработать первую фотокаталитическую систему на основе комплексов платины, работающую в условиях зеленого излучения.

В завершающем разделе описывается альтернативный способ настройки свойств металло-N-гетероциклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II), который заключается в замещении галогенидных лигандов на другие анионы. В частности, в рамках работы были изучены реакции замещения хлоридных лигандов на тиоцианатные. Описаны особенности синтезов, свойства и строение полученных путем проведения реакций лигандного обмена и охарактеризованных новых комплексов платины и палладия.

В экспериментальной части приведен перечень использованного для характеристики полученных комплексных соединений научного оборудования, а также детали проведения экспериментов. Описаны методики синтеза и выделения описываемых в диссертации комплексов. Для полученных соединений указан выход продукта реакции, схематически представлено строение комплекса, приведены результаты элементного анализа, перечислены положения полос в колебательных и ЯМР спектрах. Для комплексов, охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа, приведены таблицы с соответствующими кристаллографическими данными, избранными длинами связей и величинами углов. Также приведены спектры возбуждения и люминесценции соединений, для которых эти спектры не были представлены в «Обсуждении результатов». Приведены записанные для комплексов цикловольтамперограммы, определенные их потенциалы представлены в виде таблицы. Детально описаны нюансы проведенных квантово-химических расчетов, результаты которых сведены в таблицы.

При чтении текста диссертации возникло несколько замечаний и вопросов:

- 1) Страница 5, последний абзац завершается неоконченным предложением: «...за помощь в выполнении». Пропущено слова «выражается благодарность»?
- 2) На страницах 11-12 четыре раза встречается сочетание фраз: «соискателем выполнены: ...получение кристаллических структур, ..., расшифровка первичных данных рентгеноструктурного анализа...». Что означает «получение кристаллических структур»? Получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа? Или получение массива данных на монокристалльном дифрактометре, из которого были решены структуры?
- 3) В тексте нет ссылок на рисунки 1.4 и 1.8. Рисунки появляются как бы сами по себе.
- 4) В тексте предлог «транс-», а также индекс нуклеофильности N пишутся то курсивом, то не курсивом. Желательно писать единообразно.
- 5) На странице 33 в начале раздела 1.2.3 в тексте появляются написанные римскими цифрами номера соединений, которые никак не были расшифрованы выше и на которые нет явной отсылки в тексте рядом с номерами. Чтобы понять, какому соединению

соответствует приведенный номер, требуется пролистать текст ниже. В частности, чтобы найти соединение, соответствующее приведенному на странице 33 номеру **XV**, требуется перейти к рисунку 1.20 на странице 37. В данном случае уместно было бы на странице 33 рядом с номером **XV** сослаться на рисунок 1.20. Начиная с 34 страницы, появляющиеся в тексте номера соединений корректно сопровождаются ссылками на отображающие их рисунки.

- 6) В подписи к рисунку 1.17 неправильно указан номер, соответствующий титаноценовому комплексу. Должно быть **III** вместо **I**.
- 7) В завершающим страницу 35 абзаце приведена фраза «позволяет использовать электрофильные свойства изоцианидного атома углерода, как в примере с молибденовым комплексом **III**». Однако номер **III** соответствует представленному на рисунке 1.17 не содержащему изоцианидный атом углерода титановому комплексу, а не молибденовому.
- 8) В подписи к рисунку 1.19 очевидно допущена ошибка. Подпись гласит: «Синтез комплекса с четырехчленным **MNHC VI**», однако на рисунке нет соединений с таким номером, а приведены номера с **VII** по **X**.
- 9) В обсуждении результатов (в разделе 2.1 на странице 42) появляются номера, приписанные синтезированным и изученным автором диссертации соединений, а формулы этих соединений можно узнать только из схемы 2.1 на странице 43. Уместно приводить формулы соединений одновременно с первым появлением в тексте их цифровых обозначений и/или приводить ссылку на отображающий эти соединения рисунок, чтобы не возникало вопроса: «чему же соответствует внезапно появившаяся в тексте цифра?». Очень наглядно представлять обсуждаемые в работе формулы соединений, ассоциированные с приписанными им номерами, в виде таблицы. Например: 1 колонка – номер соединения, который дальше используется в тексте работы; 2 колонка – соответствующая номеру формула соединения; 3 колонка – рисунок, отображающий структуру соответствующего комплекса.
- 10) В подписи к рисунку 2.7 (страница 51) сказано: «Примеры спектров эмиссии комплексов». Однако на рисунке приведены и спектры возбуждения, что тоже нужно было бы отметить в подписи, как это сделано, например, в подписи к рисунку 4.3. В подписи к рисунку 2.7 не указано, какой длиной волны возбуждались образцы при записи приведенных на рисунке спектров эмиссии. Ни в подписи к рисунку 2.7, ни в списке сокращений нет расшифровки обозначения $\lambda_{E_{0,0}}$. Только из пояснения к таблице 4.6 на странице 102 становится ясно, что $E_{0,0}$ – это энергия в точке пересечения спектров возбуждения и эмиссии.
- 11) В качестве сокращения для микросекунд в русскоязычной литературе принято использовать мкс, а не $\mu\text{с}$.
- 12) В подписи к рисунку 2.10 сказано: «Структуры **25**, **28** представлены в Экспериментальной части». Однако в Экспериментальной части приведен только рисунок для структуры **25**, рисунок же для структуры **28** приведен непосредственно на рисунке 2.10.
- 13) На рисунке 2.10 в представленной структуре комплекса **34** атом металла подписан Pt1, однако комплекс **34** – это палладиевый комплекс. На рисунке 2.10 изображен комплекс **35**?

- 14) В подписях к рисункам 2.12 и 2.13 (страницы 61 и 62) сказано: «Спектры люминесценции комплексов...». Однако на рисунках приведены и спектры возбуждения, что тоже нужно было бы отметить в подписях, как это сделано, например, в подписи к рисунку 4.3. В подписи к рисункам 2.12 и 2.13 не указано, какой длиной волны (или длинами волн) возбуждались образцы при записи приведенных на рисунках спектров люминесценции. Кроме того, в подписи к рисунку 2.12 написано: «Спектры люминесценции комплексов ... в тверди». «Твердь» – очень необычный термин для научной работы. Предпочтительней было бы написать традиционно: «Спектры люминесценции порошковых образцов комплексов...».
- 15) На странице 61 перед ссылкой на рисунок 2.13 перечислены комплексы **31**, **33А** и **35**, а на рисунке 2.13 приведены спектры для комплексов **34** и **35**, но нет спектров для комплексов **31** и **33А**. Для комплекса **31** на рисунке 2.13 также отсутствуют «характеристики люминесценции». Ошибка в тексте на странице 61 перед ссылкой на рисунок?
- 16) В разделе «1.1.1 Общие принципы фотокатализа органических реакций» в описании рекомендаций по выбору фотокатализатора среди прочего констатировано, что «квантовый выход образования ВС должен быть как можно выше (в идеале близким к единице)». Почему в проведенной работе не был оценен квантовый выход эмиссии синтезированных люминесцирующих комплексов?
- 17) На рисунке 2.13 не достает спектров возбуждения и люминесценции для комплекса **33А**, для которого на этом же рисунке приведены «характеристики люминесценции».
- 18) В приведенном на странице 94 элементном анализе для соединения **19** найденное содержание углерода (45.8%) значительно меньше рассчитанного для приведенной формулы (46.6%), хотя определенные содержание азота и водорода хорошо согласуются с рассчитанными. Чем обусловлено такое отклонение в определенном содержании углерода?
- 19) Не приведены результаты элементного анализа для соединений **27** (страница 106), **30** (страница 108).
- 20) В приведенном на странице 107 элементном анализе для соединения **29** найденное содержание углерода (44.7%) значительно меньше рассчитанного для приведенной формулы (46.3%), хотя определенные содержание азота и водорода хорошо согласуются с рассчитанными. Чем обусловлено такое отклонение в определенном содержании углерода?
- 21) В таблице 4.9 для пространственной группы P-1 вместо «триклинной» указана «треклинная» кристаллическая система.
- 22) В список сокращений уместно было бы добавить PA (сродство к протону), TER (электронный параметр Толмана), IFCT (межфрагментарный перенос заряда), $E_{0,0}$ (энергия в точке пересечения спектров возбуждения и эмиссии).
- 23) В списке литературы во всех ссылках на иностранные статьи допущены одинаковые ошибки: вместо T. должно быть V. (Volume, а не Том), вместо № должно быть N, а вместо C. должно быть P. (Pages, а не Страницы).

Все замечания, сделанные по ходу чтения текста диссертации, носят редакторский или дискуссионный характер и не снижают очень положительного впечатления от высокого уровня работы диссертанта. В целом, диссертация написана хорошим научным языком, с минимальным количеством ошибок, полученные в диссертационной работе результаты

являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. Результаты работы были представлены в виде устных докладов на 7 научных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных журналах из списка ВАК Минобрнауки РФ. Важно отметить, что все 4 статьи опубликованы в международных научных журналах уровня Q1, что подтверждает актуальность и высокий уровень проведенных исследований и значимость полученных результатов.

С учетом всего вышесказанного считаю:

- содержание диссертации Кашиной Марии Владимировны на тему: «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины» соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия;
- диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны;
- нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено;
- диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета

д.х.н., проф. РАН, директор ИНХ СО РАН

Брылев Константин Александрович

31.01.2025 г.

Подпись ЗАВЕРЯЮ
Уч. секретарь ИНХ СО РАН
О.А. Герасько
« 31 » 01. 2025

