

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа, представленная Кашиной М.В., посвящена развитию координационной химии элементов 10 группы, а именно платины(II) и палладия(II), в контексте дизайна диаминокарбеновых комплексных соединений этих металлов, обладающих фотокаталитической активностью при активации светом видимого диапазона. В рамках проведенных исследований были разработаны общие подходы к синтезу диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II) с металло-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами (MNHC лигандами), поглощающих излучение в видимом диапазоне, а проведенное систематическое исследование оптических и фотофизических свойств было использовано для изучения способности комплексов выступать в роли фотокаталитических катализаторов в реакции гидросилилирования. Таким образом, работа вносит вклад в развитие не только металлорганической химии, но и, опосредовано, в развитие области «зеленого» органического синтеза, использующего фотоактивацию субстрата.

Тема диссертационного исследования соответствует специальности 1.4.1 «Неорганическая химия» и направлениям исследования п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п.6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов»

Актуальность настоящей работы связана с возрастающей потребностью создания высокоэффективных фотокаталитических систем для разработки технологий, позволяющих химическим производствам перейти на альтернативные или «зеленые» источники энергии с одновременным повышением эффективности, в том числе и за счет универсальности собственно катализатора. Таким образом, использование комплексов переходных металлов, в котором металлокомплексный фотокатализатор является одновременно и хромофором, и каталитическим центром, позволяет оптимизировать стоимость металла и энергии производства, а значит и конечного продукта. Таким образом, ценность практической составляющей работы Кашиной М.В. не подлежит сомнению.

Научная новизна работы заключается в получении следующих результатов:

- Разработан эффективный подход к получению MNHC комплексов платины(II) и палладия(II), основанный на сочетании координированных изоцианидов с α -аминоазагетероциклами. При этом установлено, что комплексы платины(II) и палладия(II) с алкилизоцианидными, а также с арилизоцианидными лигандами без заместителя в орто-положении не могут быть использованы в качестве реагентов для взаимодействия с α -аминоазинами для получения MNHC соединений.

- Показано, что реакция метилового эфира 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты в качестве нуклеофильного реагента с изоцианидными комплексами палладия(II) и платины(II) может приводить к нескольким типам продуктов в зависимости от условий синтеза и природы заместителя в изоцианидном лиганде.
- Показано, что для диаминокарбеновых комплексов платины(II) с циклогексильным заместителем и бискарбенового комплекса палладия(II), фосфоресценция в твердой фазе вызвана реализацией металлофильных взаимодействий. При этом, бискарбеновый комплекс палладия(II) является первым примером ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II), проявляющего фосфоресценцию.
- Получены MNHC комплексы палладия(II) и платины(II) с двумя тиоцианатными лигандами, супрамолекулярная сборка которых в твердой фазе обеспечивается образованием формально неполярных нековалентных взаимодействий M–S.
- Произведено систематическое исследование фотофизических свойств комплексов платины(II) и палладия(II) с MNHC диаминокарбеновыми лигандами и показано, что красная граница спектров поглощения находится в видимом диапазоне спектра, что связано с природой азаетероцикла. Обнаружено, что тип ароматического заместителя определяет энергию одноэлектронного окисления/восстановления биядерных MNHC комплексных соединений и, следовательно, способность возбужденного состояния участвовать в каталитическом цикле.
- На основе MNHC комплексов платины(II) предложены фотокаталитические системы для реакции гидросилилирования 1,2-дифенилацетилен с высокими выходами при активации синим и зеленым светом и показано, что MNHC комплексы выполняют одновременно функции фотосенсибилизатора и металлокомплексного катализатора.

Результаты, полученные в работе, характеризуются однозначной внутренней согласованностью, соответствием литературным данным и являются достоверными. Дополнительно это подтверждается большим числом проанализированных объектов каждого типа, применением современного научного оборудования и методик исследования и корректным привлечением результатов квантово-химических расчетов (выполненных лично или в соавторстве) для поддержки химических моделей.

Изложенные в работе результаты получены соискателем лично или при его непосредственном участии. Личный вклад автора включает сбор и анализ литературных данных, постановку цели, экспериментальную часть работы (разработка и оптимизация методик синтеза новых комплексов, идентификация полученных соединений, получение монокристаллов, расшифровка рентгеноструктурных данных, уточнение и описание структур, проведение фотофизических и каталитических экспериментов), интерпретация полученных экспериментальных данных. В случае использования соискателем результатов, выполненных в соавторстве, в диссертации отмечается это обстоятельство соответствующими ссылками.

По материалам настоящей работы опубликованы 4 (четыре) статьи в международных научных журналах (все уровня Q1) из списка ВАК, которые с исчерпывающей степенью полноты отражают содержание диссертации. Результаты работы прошли апробацию на 7 (семи) международных профильных конференциях.

Текст диссертации написан хорошим, довольно ясным языком с небольшим количеством опечаток, материал изложен очень подробно, логичен и систематизирован, обсуждение изложено последовательно и аргументированно. К смысловому содержанию диссертации замечаний нет, а по тексту имеются следующие незначительные замечания:

1. Рисунки 1.9 (стр. 24) и 1.24 (стр. 39) идентичны.
2. Стр. 47. Квантово-химические расчеты привлекаются не для «расшифровки», а для описания спектральных (оптических и фотофизических) свойств.
3. Подписи к рисункам, иллюстрирующим кристаллографические структуры. Индексы атомов водорода и молекула растворителя для простоты не показаны, а не «опущены».

Сделанные замечания носят технический характер и не влияют на общую оценку диссертационной работы. С учетом всего вышесказанного полагаю:

- 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
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ



Грачева Е.В.

03.02.2025