

## 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 (Химические науки)

Диссертационная работа Кашиной М.В. посвящена актуальному направлению в современной химии, связанному с поиском новых фотоактивных соединений для гомогенного катализа, которые могут быть эффективнее известных катализаторов, удобны и экологичны, и применимы в лабораторных синтезах и промышленном производстве. К настоящему времени исследования в этой области набирают обороты, предложены фотокатализаторы на основе комплексов переходных металлов, способных активировать реакции C-C и C-N кросс-сочетания, C-H арилирования, гидросилилирования, гидроаминирования, карбонилирования и др. Свое исследование диссертант связала с разработкой молекулярных комплексов платины и палладия с лигандами карбенового типа, которые получаются в результате взаимодействия изоцианидов металлов с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами и метиловым эфиром 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты. Эти соединения были всесторонне исследованы методами ИК, ЯМР, масс- и электронной спектроскопии, люминесценции, элементного и рентгеноструктурного анализов, ЦВА. Анализ свойств полученных соединений, с учетом их структурных, электрохимических и фотофизических особенностей выполнен с помощью квантово-химических расчетов. Для комплексов платины, перспективных в качестве фотокатализаторов, исследована активность в реакциях гидросилилирования алкинов. Показано, что в зависимости от состава комплекса, заместителей и аминоазагетероциклического фрагмента в функциональном лиганде, концентрации катализатора в реакционном растворе и длины волны излучения, некоторые соединения проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции гидросилилирования 1,2-дифенилацетилена и  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . Также выделенные в первой части исследования хлоридные комплексы платины и палладия были исследованы в реакциях замещения хлорид-анионов на тиоцианатные лиганды. Показано, что SCN-лиганд монодентатно координирован через атом азота, но для одного из соединений наблюдается два типа координации лиганда, что по результатам расчётов может быть обусловлено эффектами кристаллической упаковки.

Объём и структура диссертации соответствует формату квалификационной работы, в которой приведены известные литературные данные, постановка цели и задач исследования, выбор объектов, результаты исследований и их обсуждение, выводы, экспериментальная часть.

Стоит отметить, что диссертация выполнена на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов и расчетных методов. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками. Результаты диссертационной работы Кашиной М.В. прошли рецензирование и опубликованы в четырех статьях в реферируемых научных журналах

*Inorganic Chemistry, Dalton Transactions, Molecules* и *Crystal Growth & Design*, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и комментарии:

- 1) Для соединений **21** и **23** зафиксирован эффект сольватохромизма, который стоило бы развить в этой работе. Как вы думаете, почему это явление не наблюдается в других соединениях этой серии?
- 2) Из текста диссертации не ясно, изучалась ли стабильность катализаторов в процессе реакции гидросилилирования.
- 3) Чем может быть обусловлена слабая фотокаталитическая активность комплексов **13**, **20** и **22** в реакции гидросилилирования?
- 4) В работе синтезированы комплексы платины и палладия, но фотокаталитическая активность изучена только для комплексов платины. Чем обусловлено отсутствие в диссертации сравнительных фотокаталитических исследований для комплексов палладия?
- 5) Также в тексте диссертации не хватает точности определения выходов продуктов фотокаталитических реакций, информации об использованных реактивах и их чистоте и воспроизводимости синтеза комплексов и продуктов катализа.

Указанные выше замечания не снижают общей положительной оценки представленной 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 (Химические науки);

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, профессор РАН,  
главный научный сотрудник ИОНХ РАН  
29.01.2025

Кискин М.А.

Кискин Михаил Александрович  
профессор РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия  
19991 Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН  
+7(495)955-48-17; [mkiskin@igic.ras.ru](mailto:mkiskin@igic.ras.ru)

Подпись  
удостоверяю  
Зав. протокольным  
отд. ИОНХ РАН

