

## 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

Проблема разработки новых фотокатализаторов, которой посвящена тема диссертационной работы Марии Владимировны является важной прикладной задачей, поскольку открывает удобный путь для синтеза разнообразных органических соединений, имеющих большое практическое значение и недоступных при использовании обычных термических методов синтеза. Активация катализатора видимым светом позволяет проводить каталитические реакции в очень мягких условиях. Поскольку фотокаталитические процессы существенно менее энергоемкие чем термический катализ, внедрение их в производство должно принести существенный положительный экономический эффект. Вместе с тем, решение данной прикладной задачи стимулирует и фундаментальные исследования по поиску и изучению новых соединений, проявляющих фотокаталитические свойства. В основном в качестве таких соединений рассматриваются комплексы переходных металлов, среди которых диаминокарбеновые комплексы палладия(II) и платины(II) изучены явно недостаточно. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Марии Владимировны не вызывает сомнений. Хочется отдельно отметить обзор литературы данной работы. Он не перегружен информацией, вместе с тем глубоко раскрывает проблему исследования и подводит читателя к постановке цели работы. На мой взгляд, данный обзор мог бы быть хорошей главой в современном учебнике по химии переходных металлов. Для поиска новых фотокаталитических систем, работающих в видимой области спектра, Марией Владимировной были разработаны эффективные процедуры синтеза диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II) с MNHC лигандами. Данные методики позволили синтезировать целевые продукты с высоким выходом. Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Детально изучены фотофизические свойства диаминокарбеновых комплексов – электронные спектры поглощения и люминесценции. С помощью квантовохимических расчетов проведено отнесение полос в полученных спектрах. На мой взгляд, интересным и важным для понимания механизма фотокатализа является раздел, посвященный изучению электрохимии комплексов платины(II) и палладия(II) с MNHC лигандами в возбужденном состоянии. Автором показано, что в возбужденном состоянии происходит «инверсия» окислительно-восстановительных процессов: окисление при отрицательных потенциалах, а восстановление при

положительных. Для рядового химика такой результат выглядит весьма необычным. Детальное исследование упаковок палладиевого и платинового комплексов (**34** и **35**) в кристаллической решётке показало наличие необычных металл-металл взаимодействий. Отрадно отметить, что данные взаимодействия рассматриваются не только как интересный факт слабого связывания в кристаллической структуре, но и реально влияют на определенные, в данном случае люминесцентные свойства изучаемых соединений. Результаты каталитических экспериментов показали, что из большого числа синтезированных платиновых и палладиевых комплексов некоторые MNHC комплексы платины(II) при активации синим или зеленым светом обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидросилилирования алкинов. Таким образом, для решения поставленной цели, автором проделана огромная работа, выполненная на самом высоком современном уровне, результатом которой являются большие научные достижения в области химии переходных металлов а также важные практические результаты по созданию новых фотокаталитических систем на основе комплексов платины(II) и палладия(II) с MNHC лигандами. Вместе с тем, по отдельным аспектам этой большой и очень интересной работы хотелось бы сделать некоторые комментарии:

1. Совершенно непонятно почему в названии диссертационной работы отсутствует слово палладий.
2. При описании ИК спектров комплексов **15–23** отмечается наличие полос непрореагировавших изоцианидных лигандов. Непонятно откуда эти изоцианиды появились в выделенных кристаллизацией платиновых и палладиевых комплексах. Желательно также было указать, где находятся полосы координированных изоцианидов, а где свободных.
3. Очень отрадно было видеть отнесение сигналов  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров полученных продуктов. Вместе с тем, сигналы в спектрах  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР описаны весьма скупо – в экспериментальной части приведены лишь соответствующие химсдвиги без отнесения к конкретным атомам металла. Было бы очень желательно для заинтересованного читателя, чтобы автор в обсуждении результатов более подробно описал  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР спектры, указав ширину линий и положение сигналов в зависимости от донорно-акцепторных свойств лигандов и сравнил бы полученные данные со спектрами близких аналогов.
4. При описании молекулярных структур комплексов **15**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **17** и **20**, **21**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  автор утверждает, что центральный атом металла находится в слабо искажённом плоско-квадратном координационном окружении. На мой взгляд, искажение в интервале углов вокруг металлов от  $80$  до  $100^\circ$  нельзя назвать слабым.

5. Были ли попытки выделить продукты электрохимического окисления и восстановления комплексов **12–19**?
6. Желательно, чтобы автор в своей работе прокомментировал бы сильное различие в электронных спектрах поглощения комплексов **33–35**, снятых в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{KBr}$ . Например, полосы при 428 и 513 нм, присутствующие в спектре комплекса **34** в  $\text{KBr}$  почему-то отсутствуют в спектре этого комплекса, снятого в дихлорметане.
7. Цель диссертационной работы Марии Владимировны – разработка фотокатализаторов на основе платиновых МННС комплексов. Для достижения этой цели диссертантом было синтезировано, на мой взгляд, огромное число новых платиновых и палладиевых комплексов. Вместе с тем, фотокаталитическая активность изучена только для одной из групп полученных соединений **13–23**. Комплексы с 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислотой и продукты замещения хлоридного лиганда на тиоцианат почему-то выпали из этого рассмотрения. Может быть, для скрининга можно было выборочно изучить их фотокаталитическую активность?

Данные комментарии нужно рассматривать как незначительные уточнения к большой научно значимой и практически важной работе Марии Владимировны, выполненной на самом современном уровне. Резюмируя, можно утверждать, что Диссертация Кашиной Марии Владимировны на тему: «ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ» полностью соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Кашина Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор кафедры Радиохимии



Мирослав Александр Евгеньевич

30.01.2025