

ОТЗЫВ

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

Разработка синтетических методов, использующих свет видимого диапазона для активации химических реакций, является одной из перспективных задач химии. Эти разработки могут увеличить эффективность существующих синтезов за счет использования доступной световой энергии, а также, вне всякого сомнения, помогут открыть новые пути реакций и синтезировать новые ранее недоступные продукты. В данный момент в качестве фотокатализаторов, которые являются связующим звеном, поглощающим свет и запускающим окислительно-восстановительный процесс, используются органические молекулы и комплексы переходных металлов, в основном иридия или рутения. Разработка новых фотокатализаторов на основе других металлов, безусловно, имеет важное значение как для неорганической, так и органической химии, что и обуславливает **актуальность диссертационной работы** Кашиной Марии Владимировны, которая посвящена дизайну новых диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II), в том числе обладающих фотокаталитической активностью в условиях активации излучением видимого диапазона.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключаются в том, что впервые синтезированы MNHC комплексы платины(II) и палладия(II) с различными α -аминоазетероциклами. Установлено, что метиловый эфир 4-аминопиридин-5-карбоновой кислоты при взаимодействии 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. Фосфоресцирующие при комнатной температуре диаминокарбеновые комплексы платины(II) с циклогексильным заместителем и бискарбеновый комплекс палладия(II) предложены в качестве люминофоров, причем 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, причем возможна как N-координация обоих тиоцианатных лигандов, так и образование продуктов с S- и N-координацией тиоцианат-аниона. В супрамолекулярной структуре последних выявлена способность тиоцианатного лиганда к образованию формально неполярных нековалентных взаимодействий металл...сера. Систематически с помощью спектральных и электрохимических методов исследованы фотофизических свойств комплексов платины(II) и палладия(II) с

диаминокарбеновыми лигандами MNHC типа. Выявлено, что длинноволновая граница диапазона поглощения находится в видимом диапазоне спектра. Установлено, что тип ароматических заместителей влияет на энергию одноэлектронного окисления и восстановления биядерных MNHC комплексных частиц и на способность возбужденного состояния участвовать в каталитическом цикле, что важно для разработки металлокомплексных фотокатализаторов на основе MNHC комплексов. Выявлено, что комплексы платины(II) на основе MNHC служат эффективными фотокатализаторами в реакции гидросилилирования 1,2-дифенилацетиленом триэтилсилом в условиях активации синим и, впервые, зеленым светом.

Работа представлена на 148 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), заключения (глава 3), экспериментальной части (глава 4) и списка литературы (глава 5). Диссертация содержит 3 схемы, 33 таблицы и 63 рисунка. Список цитируемой литературы включает 222 источника.

Представленная диссертация производит очень хорошее впечатление, обладает внутренним единством и написана в целом логически грамотно и понятным научным языком. Опечатки в тексте встречаются, но крайне редко.

В литературном обзоре диссертации описываются принципы фотокатализа органических реакций на основе металлокомплексов, а также приводится информация о синтезе и свойствах комплексов переходных металлов с металло-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами.

Первая часть обсуждения результатов посвящена продуктам взаимодействия бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с α -аминоазинами; вторая часть – продуктам взаимодействия бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с метиловым эфиром 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты; третья часть – исследованию фотокаталитической активности биядерных комплексов платины(II) с диаминокарбеновыми лигандами в реакции гидросилилирования 1,2-дифенилацетиленом; четвертая часть – замещению галогенных лигандов в биядерных диаминокарбеновых комплексах палладия(II) и платины(II) на тиоцианат-анион.

Диссертантом была выполнена большая, комплексная и разноплановая работа, включающая синтез комплексов, доказательство их строения с помощью комплекса разнообразных физико-химических методов анализа, изучение фотофизических и электрохимических свойств комплексов, квантово-химические расчеты и апробацию комплексов в качестве фотокатализаторов.

В экспериментальной части приводятся методики получения целевых соединений, а также данные элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{195}Pt . Также для полученных продуктов записаны спектры поглощения, люминесценции и возбуждения, а также

цикловольтамперограммы. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений, так как для установления строения продуктов в работе были использованы современные физико-химические методы идентификации, в том числе двумерная спектроскопия ЯМР (^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, ^1H , ^1H -ROESY). Для всех комплексов выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Результаты работы были опубликованы в 4 статьях в высокорейтинговых научных журналах первого квартиля (Q1), индексируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а именно «Dalton Transactions», «Molecules», «Inorganic Chemistry» и «Crystal Growth & Design». Также результаты диссертационной работы представлены автором в виде 7 устных докладов на всероссийских и международных конференциях. Печатные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Подчеркну, что исследования проведены диссертантом на высоком научном уровне и соответствуют самым передовым современным исследованиям в области органической химии, координационной химии и материаловедения. Выводы, сделанные диссертантом в заключении, обоснованы и соответствуют экспериментальным данным диссертации.

К тексту работы имеется ряд **замечаний**:

1. Название работы не совсем соответствует содержанию работы. Например, какое отношение к теме имеют вещества, описанные в разделе 2.4?

2. К сожалению, некоторые схемы, например, 1.20, 1.21, 2.3 и др. представлены в плохом разрешении и содержат довольно мелкие структуры.

3. Структуры соединений и соответствующие им номера приводятся, за редким исключением, только на нескольких схемах. Поэтому текст, касающийся фотофизических свойств и цикловольтамперограмм и находящийся далеко от схем, довольно тяжело воспринимается без структур. Следовало бы еще раз повторить структуры.

4. В работе имеется ряд неточностей:

– некорректное название «метилкарбоксилатпиримидиновое», должно быть «метоксикарбонилпиримидиновое»;

– неудачное выражение «лигандный метатезис». Почему не просто замещение?

– «молекулы комплексов 40–43 в кристаллах демонстрируют трехциклическую конденсированную структуру», лучше «молекулы комплексов 40–43 в кристаллах имеют трициклическую конденсированную структуру»;

– в подписи к рисунку 2.12 употребляется выражение «в тверди»;

– в списке сокращений фигурирует «LiHMNDS» (вероятно, имеется в виду LiHMDS). Также фигурируют «2,4,6-триметилфенилил» и «2,6-диметилфенилил» (должен быть «фенил», а не «фенилил»).

5. На рис. 1.4 второй продукт во второй строке образуется не путем алкилирования. Алкил аббревиатурой EWG не обозначается.

К сожалению, приходится отметить, что раздел диссертации «обсуждение результатов» в некоторых местах представляет собой перечисление полученных экспериментальных фактов без их подробного объяснения. Поэтому после прочтения диссертационной работы возник ряд уточняющих **вопросов**:

1. В конце стр. 41 автор констатирует, что в ряде случаев целевые комплексы получить не удалось. С чем это может быть связано?

2. В процессе образования комплексов **28** и **29** теряется метильная группа сложноэфирного фрагмента. Комментарии по этому поводу в тексте отсутствуют. За счет чего и каким образом происходит эта реакция?

3. Изучались ли фотофизические свойства тиоцианатных комплексов?

4. Исследовались ли комплексы палладия в качестве фотокатализаторов?

5. Каков механизм изученной реакции гидросилилирования? Почему при синем облучении образуется смесь изомеров, а при зеленом только один? Работают ли найденные условия для других алкинов?

Перечисленные замечания не носят принципиального характера и не умаляют достоинств и очень положительного впечатления от диссертации.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что по актуальности темы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизне, рассматриваемая диссертационная работа Кашиной Марии Владимировны «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Кашина Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Ростовский Николай Витальевич

доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия),

профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой органической химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

03.02.2025

