



## ОТЗЫВ

**Ведущей организации на диссертационную работу 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.**

Фотокаталитические превращения органических соединений являются одним из динамически развивающихся направлений органической химии. Данные превращения позволяют селективно и в мягких условиях проводить множество реакций с полифункциональными органическими субстратами. Ключевую роль в фотокатализе выполняют фотокатализаторы. От их строения и фотофизических свойств зависит возможность или невозможность протекания рассматриваемых превращений. В настоящее время известно большое число органических и металлоорганических фотокатализаторов, однако «идеальных» (универсальных) фотокатализаторов нет. Поэтому не прекращается поиск новых соединений, способных найти применение в данной области.

**Диссертационное исследование Кашиной М.В. посвящено** синтезу и исследованию строения, химических и фотофизических свойств новых диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II), развитию концепции металла-N-гетероциклических диаминокарбеновых лигандов в координационной химии, и использованию данных соединений в качестве фотокатализаторов, работающих под действием зеленого и синего LED. Таким образом, диссертационная работа Кашиной Марии Владимировны является актуальной для неорганической химии и имеет практическую значимость в области люминесцентных материалов и фотокаталитических превращений органических субстратов.

Диссертационная работа представляет собой законченное экспериментальное исследование, состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, заключение и экспериментальная часть), списка сокращений и списка библиографических источников, содержащего 222 ссылок на статьи и издания, рецензируемые в WoS и Scopus. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, содержит 63 рисунка, включая схемы реакций, и 32 таблицы.

Во введении автором обоснованы актуальность темы диссертации и степень её разработанности, сформулированы цель исследования и решаемые задачи, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и используемые методы исследования, оценка степени достоверности полученных результатов, сведения об их апробации, основные положения, выносимые на защиту, и достигнутые результаты.

Глава 1 (литературный обзор) изложена на 28 страницах и описывает исследования в области фотокатализа органических реакций с использованием металлокомплексов, а также исследования в области комплексов переходных металлов с металла-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами. Обзор литературы включает цитирование 90 источников литературы. Большинство

цитируемых источников изданы после 2000 года и демонстрируют **современность исследования**, в то время как использование более ранних источников демонстрирует развитие данных направлений.

Глава 2 (обсуждение результатов) изложена на 47 страницах, содержит четыре подраздела и отражает экспериментальные результаты, полученные автором. Данная глава полностью отражает ход проделанной работы и соответствует выводам диссертации, представленным в Главе 3 (Заключение).

**В первом подразделе** представлены результаты синтеза и исследования структуры и свойств биядерных комплексов палладия(II) и платины(II) с металла-N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами (MNHC). Данные комплексы образуются при взаимодействии бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с  $\alpha$ -аминозагетероциклами различной структуры. **Во втором подразделе** описано взаимодействие бис(изоцианидных) комплексов палладия(II) и платины(II) с метиловым эфиром 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты. Кашина М.В. демонстрирует возможность синтеза различных комплексов Pd(II) и Pt(II) с диаминокарбеном в зависимости от условий реакций и природы изоцианидного лиганда в стартовых комплексах. **В третьем подразделе** представлены результаты исследования фотокаталитической активности биядерных комплексов Pt(II), полученными в подразделе 1 данной главы, на примере реакции гидросилилирования алкинов. **В заключительном подразделе** представлен подход к управлению фотофизическими свойствами биядерных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II), а именно замены хлоридных лигандов на другие анионные лиганды

Содержание второй главы **полностью соответствует положениям, выносимым на защиту**.

Глава 3 (экспериментальная часть) включает описание методик синтеза полученных соединений, данные по их идентификации, данные рентгеноструктурных и электрохимических исследований новых соединений, а также квантово-химических расчетов. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне, с применением разнообразных физических методов (спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{195}\text{Pt}$ , ИК-спектроскопия, электронная и флуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА) и не вызывает сомнений в **достоверности полученных результатов**.

Диссертационное исследование Кашиной М.В. имеет высокую **степень новизны, практической значимости** и открывает перспективы развития данного направления для решения разнообразных задач неорганической и органической химии.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Синтезирован ряд новых биядерных MNHC комплексов платины(II) и палладия(II) с хлоридными анионными лигандами. Изучено их строение и фотофизические свойства с использованием экспериментальных и теоретических методов. На их основе созданы фотокаталитические системы гидросилилирования 1,2-дифенилацетилен, работающие в условиях активации излучением зеленого ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$ ) и синего ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$ ) света
2. Проведена замена галоидных заместителей в биядерных MNHC комплексов платины(II) и палладия(II) на тиоцианатные. Синтезирован ряд новых биядерных MNHC комплексов платины(II) и палладия(II) с тиоцианатными анионными лигандами. Описан новый тип нековалентных взаимодействий  $\text{M} \cdots \text{SCN}$  с линейной геометрией связывания.
3. Показана возможность образования четырех типов комплексов при взаимодействии метилового эфира 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты с изоцианидными комплексами палладия(II) и платины(II). Показано, что диаминокарбеновые комплексы платины(II) с циклогексильным заместителем и

бискарбеновый комплекс палладия(II) обладают фосфоресценцией при комнатной температуре, которая обусловлена агрегацией под действием металлофильных взаимодействий  $M \cdots M$

Полученные в диссертационном исследовании результаты представляют интерес не только в теоретическом плане. **Практическая значимость работы** связана с разработкой новых металлокомплексов, способных выступать в качестве фотокатализаторов, чувствительных к излучению видимого диапазона – синего и зеленого спектральных диапазонов.

Таким образом, поставленная диссертантом **цель работы** - дизайн диаминокарбеновых комплексов платины(II) и палладия(II), обладающих фотокаталитической активностью в условиях активации излучением видимого диапазона – успешно достигнута.

Основные положения и выводы диссертации обоснованы, достоверны и не вызывают сомнений.

Представленная диссертационная работа построена довольно грамотно и логично, однако при прочтении работы возникли следующие *замечания и вопросы*:

1. Какая характеристика ЦВА–кривых ( $E_{onset}$ ,  $E_{l2}$ ,  $E_{p2}$ ,  $E_p$ ) принималась за значение редокс–потенциалов комплексов и использовалась при оценке значений редокс–потенциалов возбужденных молекул фотокатализаторов 20–23? Учитывалось ли при определении редокс–потенциалов окисления/восстановления методом ЦВА сопротивление системы?
2. В диссертации присутствует большой массив данных для экспериментального определения значений энергий граничных орбиталей и щели между ними (данные ЦВА и УФ–спектроскопии). Совпадают ли экспериментальные данные с рассчитанными в пункте 2.1.3 значениями  $E(HOMO)$ ,  $E(LUMO)$ ,  $\Delta E$ ?
3. В параграфе 2.3 автором не приводится постулированный механизм фотоиндуцируемого гидросилилирования 1,2-дифенилацетилена. Также отсутствует информация по спектральным характеристикам используемых LED.
4. В работе обсуждается кинетика затухания интенсивности фосфоресценции (п. 2.2.3, стр. 60–62), однако эти экспериментальные данные не представлены.
5. С чем может быть связан наблюдаемый факт, что комплекс 33 кристаллизуется в мономерной форме при пониженных температурах (форма 33Б), а при нагревании в димерной (предполагаемое строение 33А)? Уверены ли Вы, что 33А имеет тоже строение, что и 33Б?
6. В выводах присутствует значение TON для фотокаталитических превращений алкинов с силаном (вывод 4), однако в тексте данное значение не обсуждается.

*Стоит отметить, что приведенные замечания не являются принципиальными и не снижают достоинств рецензируемой работы.*

**Применение полученных результатов.** Полученные в диссертации результаты представляют научно-практический интерес, могут быть использованы в таких научно-исследовательских учреждениях и вузах, как Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институт физической и органической химии им. А.Е. Арбузова, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Томский политехнический университет и другие организации.

**Публикации.** Основные результаты диссертационного исследования изложены в 4 статьях в химических журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science. Апробация диссертации была проведена в рамках 7 научных мероприятий Всероссийского и международного уровня. Опубликованные статьи и тезисы докладов полноценно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Кашиной Марии Владимировны является комплексным междисциплинарным исследованием в области современной неорганической, физической и органической химии, отличается научной новизной, выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физических методов исследования.

#### Заключение

Диссертационная работа Кашиной Марии Владимировны «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины» представляет научно-квалификационную работу, имеющую объективную практическую и теоретическую значимость, а по актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, используемым методам исследования, уровню достоверности результатов, обоснованности научных положений полностью соответствует критериям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а также соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия по п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.» п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений.», п.6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.» п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Диссертационная работа заслуживает высокой оценки, а её автор, **Кашина Мария Владимировна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа обсуждена, отзыв утвержден и одобрен на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № 1 от 15.01.2025 г.

Отзыв составлен:

Старшим научным сотрудником лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», кандидатом химических наук



Максимом Вячеславовичем Арсеньевым

15 января 2025 г.

Контактные данные: 603952, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

E-mail: [mars@iomc.ras.ru](mailto:mars@iomc.ras.ru)

Подпись М. В. Арсеньева заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



К.Г. Шальнова