

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Кинжалова Михаила Андреевича «Сочетание изоцианидных лигандов в комплексах палладия (II) с амбидентными *N,N*- и *N,O*-нуклеофилами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа М.А.Кинжалова посвящена исследованию взаимодействия изоцианидных лигандов в комплексах палладия с различными нуклефилами с целью получения аминокарбеновых производных последних, представляющих значительный интерес как с теоретической (исследование механизмов образования карбеновых комплексов) так и с практической (использование синтезированных соединений в качестве катализаторов реакций Сузуки и Сонагаширы) точек зрения.

Рассматриваемая диссертация является закономерным продолжением большого цикла работ в области исследования комплексных соединений с органическими лигандами, проводимых на кафедре ФОХ химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета под руководством проф. В.Ю.Кукушкина.

Представленная диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 44 схемы, 34 рисунка и 13 таблиц. Список литературы включает 88 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и сформулирована цель диссертационной работы - выявление закономерностей сочетания изоцианидных лигандов в комплексах Pd(II) с полинуклеофилами, позволяющих связать строение образующегося комплекса и исходного нуклеофила.

В обзоре литературы рассмотрено строение изоцианидных комплексов и сочетание изоцианидных комплексов палладия с *N*-нуклеофилами и *N,N*-полинуклеофилами.

В главе 2 описаны методы синтеза исходных изоцианидных комплексов Pd(II), примененных в данном исследовании.

Главы 3 - 7 посвящены выяснению роли внутримолекулярных взаимодействий в сочетании полинуклеофилов с изоцианидными комплексами палладия(II). Установлены закономерности образования моно- или биядерных карбеновых комплексов в зависимости от структуры α -аминоазагетероцикла, при сочетании последнего с изоцианидными комплексами палладия(II). Диссертантом показано, что в случае реакции с α -аминоазагетероциклами со свободной аминогруппой наблюдается образование необычных биядерных комплексов, в которых один из атомов металла входит в состав палладациклического лиганда. Впервые синтезированы комплексы, содержащие аминокарбеновые лиганды, которые образуются за счет реакции сочетания между азагетероциклом, содержащим *NH*-центр пиррольного типа и координированным изоцианидным лигандом. Синтезирован новый класс гидрофильных карбеновых комплексов Pd и на их основе разработаны каталитические системы для проведения реакций Сузуки и Соногаширы. Благодаря высокой каталитической активности этих комплексов и их стабильности на воздухе они могут применяться для катализа реакции Соногаширы в безмедном варианте.

Экспериментальная часть диссертации (глава 8) выполнена на хорошем, современном уровне. В ней подробно представлены методики синтеза, физические характеристики и данные физико-химических методов анализа полученных соединений.

Выводы проведённого исследования соответствуют полученным результатам.

Всестороннее изучение представленной работы в целом позволяет сделать следующие выводы:

Актуальность темы связана с необходимостью всестороннего исследования реакции нуклеофильного присоединения аминов к изоцианидам в координационной сфере палладия, приводящей к получению аминокарбеновых производных, обладающих интересными и перспективными каталитическими свойствами.

Научная новизна проведённого исследования заключается в

следующем: 1. Продемонстрирована возможность направленного синтеза аминокарбеновых комплексов различной структуры посредством сочетания орто-фенилендиаминов и палладийкоординированных изоцианидов. Показаны факторы, влияющие на протекание реакции, и установлена взаимосвязь между строением исходного нуклеофила, условиями реакции и структурой образующихся комплексов.

2. Обнаружена взаимосвязь между структурой α -аминогетероцикла и образующегося аминокарбенового лиганда при сочетании α -аминогетероциклов с палладий-координированными изоцианидами. Выявлены условия, приводящие к селективному получению моно- и биядерных аминокарбеновых комплексов палладия.

3. Обнаружено ранее неизвестное сочетание палладийкоординированных изоцианидов с азагетероциклами, у которых NH-центр включен в ароматическую систему. Данная реакция приводит к получению азааналогов ариламинокарбеновых комплексов Pd(II).

4. Синтезирован новый класс ациклических аминокарбеновых комплексов взаимодействием гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот с изоцианидными комплексами Pd(II).

Достоверность результатов выполненных исследований следует из их воспроизводимости и надёжности. Структура всех впервые синтезированных соединений подтверждена комплексом современных физико-химических исследований в том числе рентгеноструктурным анализом.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке новой эффективной каталитической системы для проведения реакций Сузуки и Сонагоширы в водной и спиртовой средах.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в рецензируемых изданиях и доложены на представительных российских и международных конференциях.

Вместе с тем при рассмотрении работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Что можно сказать о механизме реакции аминов с изоцианидными лигандами в комплексах палладия? Если речь идёт о нуклеофильной атаке амином изоцианидного лиганда, имеющего электрофильный характер, то почему реакция протекает одинаково успешно с различными аминами сильно отличающимися по степени нуклеофильности друг от друга, например фенилендиамин и аминопиразин?

2. Как объяснить тот факт, что во многих случаях сигнал изоцианидного атома углерода в спектре ^{13}C не обнаруживается?

3. Во всех синтезах при выделении продуктов реакций никакие методы очистки (хроматография, перекристаллизация и т.д.) не применялись. Автор ограничивался промывкой продукта растворителями. Этого оказалось достаточно для получения аналитически чистых образцов?

4. На стр. 80 автор ошибочно отождествляет эквивалентную электропроводность с удельной электропроводностью. Это совершенно разные понятия.

5. Структурные формулы ряда соединений (стр. 96, 97 и др.) представлены в несколько странном виде.

6. Не понятно описание эксперимента при синтезе комплексов 16 – 24. К чему относятся порции 1 и 2?

7. Растворимость синтезированных комплексов в воде 0,01 ммоль/л, то есть порядка 5 мг в литре. Каким образом осуществлялся контроль их устойчивости в воде методом ПМР (стр. 80)?

8. Каким образом осуществлялась реакция образования метоксидифенила из параброманизола в воде (0,2 г бромида в 1мл воды) (стр. 84)? Ведь ни бромид, ни дифенил в воде не растворимы.

9. Не понятна методика синтеза комплексов 30 – 35 (стр. 103).

10. Работа содержит большое количество опечаток, неправильных окончаний, пропущенных слов и ошибочных выражений («реакцию перемешивали») (стр.134).

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают хорошего впечатления от рассмотренной работы.

Таким образом, результаты исследования, полученные М. А. Кинжаловым

соответствуют паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия по пункту 7: Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакционная способность координированных лигандов. По своему уровню диссертационная работа М. А. Кинжалова соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее оформление согласуется с требованиями п. 15 этого Положения. Научные результаты диссертации полностью отражены в публикациях автора по работе. Текст автореферата отвечает содержанию диссертации. Считаю, что М. А. Кинжалов достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского
государственного технологического университета растительных
полимеров, д.х.н.



Н.Н.Химич

10.09.14

*Подпись химич Н.Н.
заверяю:*

Специальный представитель 

