

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Комплексообразование с металлами является простым и эффективным способом изменения реакционной способности многих органических лигандов. Реакции координированных лигандов остаются постоянным предметом многочисленных исследований, поскольку в некоторых случаях позволяют получить соединения, синтез которых другими методами невозможен или очень сложен. В частности, нуклеофильное присоединение и диполярное циклоприсоединение к координированным изоцианидам позволяют получать комплексы с ациклическими и гетероциклическими аминокарбеновыми лигандами, которые считаются одними из наиболее эффективных катализаторов органических реакций. Актуальность создания новых типов катализаторов связана с необходимостью расширения сферы применения известных реакций и круга используемых субстратов, а также разработки новых каталитических систем. В связи с этим, **актуальность** темы диссертационной работы М.А. Кинжалова не вызывает сомнений.

Диссертация, изложенная на 143 стр., состоит из введения, обзора литературы, шести глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы, включающего 88 наименований.

В литературном обзоре детально рассмотрено взаимодействие изоцианидных комплексов палладия с азотсодержащими нуклеофилами. Не понятны мотивы, побудившие автора не включить в литературный обзор данные по катализаторам, применяемым в реакциях Сузуки и Соногаширы, хотя эти данные включены в начало советующих глав обсуждения результатов. Хотелось бы видеть в литературном обзоре и сравнительные данные по взаимодействию с нуклеофильными реагентами некоординированных изоцианидов и их комплексов с другими металлами, помимо палладия. Это позволило бы подчеркнуть актуальность выполненных автором исследований. В целом результаты выполненного автором литературного поиска позволили ему успешно сформулировать задачи исследования и найти подходы к их решению.

В первой главе обсуждения результатов описан синтез и подтверждение структуры исходных изоцианидных комплексов палладия. Попутно М.А. Кинжалову удалось установить интересное различие в структуре хлоридных и бромидных комплексов палладия.

В следующих четырех главах обсуждения результатов Михаил Андреевич исследовал реакции сочетания *N,N*- и *N,O*-полинуклеофилов с бис(изоцианидными) комплексами палладия, рассмотрел факторы, определяющие структуру

образующихся аминокарбеновых палладиевых комплексов, изучил химические свойства и структуру этих соединений.

Последняя глава обсуждения результатов посвящена исследованию каталитической активности полученных карбеновых комплексов в органических реакциях кросс-сочетания, т.е. их практическому применению.

В экспериментальной части работы описаны использованные реактивы и оборудование, представлен обширный фактический материал, полученный автором, приведены методики синтеза комплексов и их свойства.

По всем разделам диссертационной работы автором проанализирован большой объем литературы, обоснована необходимость проведения собственных исследований. Четко и логично изложенный материал способствует пониманию основных положений диссертации.

Диссертационная работа Кинжалова М. А. содержит ряд интересных результатов, новизна, научная достоверность и актуальность которых не вызывает сомнения. Так, например, соискателем впервые установлено, что механизм взаимодействия *бис*(изоцианидных) комплексов дихлорида палладия(II) с *N,N*-полинуклеофилами включает в качестве интермедиата комплекс палладия с нуклеофилом, образованный в результате замещения хлоридного лиганда одним из нуклеофильных центров реагента. Это определяет повышенную реакционную способность *орто*-фенилендиаминов и α -аминоазетероциклов по сравнению с анилинами в реакции сочетания с координированными изоцианидами. В результате проведенных исследований на основе синтезированных аминокризокарбеновых комплексов палладия(II) была разработана каталитическая система для проведения реакции Сузуки в водной среде, являющаяся самой эффективной из описанных в настоящее время.

Представленный в диссертации экспериментальный материал подтверждает **достоверность** выводов, сделанных автором, а материалы литературного обзора свидетельствуют о **научной новизне** полученных результатов.

Практическая значимость работы связана с разработкой новой каталитической системы для проведения реакции Сузуки в водной среде.

Диссертация производит впечатление **целостного** и **законченного** научного исследования, в котором собраны, систематизированы и обобщены результаты исследований автора. Основные результаты диссертационной работы выносимые на защиту положения достаточно полно **опубликованы** в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 10 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. **Автореферат** правильно отражает основное содержание диссертации и авторских научных публикаций.

Стиль изложения материалов и язык диссертации лаконичен и четок. В оформлении диссертации и автореферата есть лишь незначительные поправки: в списке сокращений не расшифрована аббревиатура TON, в схемах 6.1, 7.1 и 11 (автореферат) остался английский текст, отсутствует схема 6.2, в таблицах 7.7, 7.9 и в таблице автореферата присутствуют непонятные надстрочные индексы.

В качестве замечания по диссертационной работе следует отметить следующее:

для обоснования выбора основания, используемого в реакции Сузуки (Таблица 7.3) и при выборе наиболее активных катализаторов (Таблица 7.5) автор использует данные по выходу целевого продукта в модельных реакциях. Но, к сожалению, оценки погрешности определения % выхода не приводятся. Из текста диссертации непонятно, определен ли выход по результатам единичного эксперимента или это результат нескольких параллельных опытов. Если оценить погрешность определения выхода в оптимистические 10-20 %, то все карбонаты щелочных металлов (Таблица 7.3) по эффективности абсолютно равноценны. Каталитическая активность большинства комплексов **78-105** (Таблица 7.5) с учетом возможной погрешности определения % выхода также оказывается одинаковой.

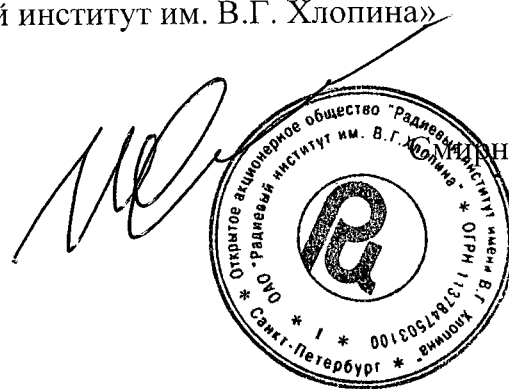
Указанные замечания и вопросы дискуссионного характера ни в коей мере не затрагивают существа диссертации М. А. Кинжалова и не снижают высокой оценки диссертационной работы в целом. не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе Кинжалова М. А., которая представляет собой.

В целом, диссертация М. А. Кинжалова является завершенной научно-исследовательской работой в которой решена актуальная задача, имеющая большое научное и практическое значение: выявление закономерностей взаимодействия изоцианидных лигандов в комплексах палладия(II) с полинуклеофилами, позволяющих связать строение исходного нуклеофила и образующегося комплекса.

Диссертация соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. Автор диссертации Кинжалов Михаил Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, доцент, помощник генерального директора-ученый секретарь ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»



Кинжалов Игорь Валентинович
10 сентября 2014 г.