

## ОТЗЫВ

**председателя диссертационного совета на диссертацию Кинжалова Михаила Андреевича на тему: «Диаминокарбеновые комплексы поздних переходных металлов: прекурсоры, синтез, свойства», представленную на соискание степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.1 Неорганическая химия.**

Начиная с 70-х годов прошлого века, химия комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC) бурно развивается, что в большей степени связано с их уникальными каталитическими свойствами. Комплексы с ациклическими диаминокарбенами (ADC) поначалу привлекали заметно меньше внимания, несмотря на простоту их получения путем нуклеофильного присоединения аминов к активированной металлом CN связи изоцианидных лигандов, однако сообщения о высокой каталитической активности ADC-палладиевых комплексов, появившиеся в начале двухтысячных, вызвали к ним также значительный интерес. Кроме уникальных  $\sigma$ -донорных свойств характерных как для N-гетероциклических, так и для ациклических диаминокарбенов, к преимуществам последних относят больший угол N-C-N связи, что делает их более донорными при стерической гибкости. Эти отличительные особенности позволяют легко настраивать каталитические свойства ACD-комплексов. Следует отметить, что до исследований, проведенных в работе М. А. Кинжалова, примеры получения комплексов с ациклическими диаминокарбенами на основе присоединения N-нуклеофилов к координированному к металлу изоцианидному лиганду, главным образом, ограничивались монофункциональными нуклеофилами.

В диссертационной работе М.А. Кинжалова проведено систематическое изучение металл-промотируемого присоединения широкого набора азотистых нуклеофилов к изонитрилам, координированным к Pd(II), Pt(II), Au(III) и Ir(III), определены общие закономерности подобных превращений в зависимости от природы нуклеофильного реагента, особенности строения образующихся



комплексов с лигандами диаминокарбонового типа. Актуальность исследований, новизна полученных результатов и их ценный вклад в развитие фундаментальных представлений неорганической и элементарной органической химии не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 276 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, раздела с выводами, а также списка литературы (271 источник). Литературный обзор посвящен анализу строения ациклических диаминокарбенов, их лигандным свойствам и методам синтеза соответствующих комплексов поздних переходных металлов. Выполненная систематизация знаний о комплексах с ациклическими диаминокарбенами является полной и охватывает все значимые результаты в данной области исследований на сегодняшний день.

Обсуждение собственных результатов разбито на пять последовательных взаимосвязанных глав, в каждой из которых решена конкретная задача. В диссертационной работе в качестве объектов исследования используются изоцианидные комплексы поздних переходных металлов, а именно соединения палладия(II), платины(II), золота(III) и иридия(III). Выбор металлоцентров обоснован их кинетической инертностью в реакциях лигандного обмена, что, несомненно, способствует лучшему пониманию процессов металлокомплексного катализа, а также практической значимостью их металлоорганических производных.

Исследования, проведенные в диссертационной работе М.А. Кинжалова, выявили ценные свойства полученных комплексов, а именно:

- для некоторых ADC-комплексов палладия высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы в «зеленых условиях» — в этаноле или в воде;

- для изоцианидных комплексов иридия каталитическую активность при вулканизации силоксановых каучуков;

- для комплексов палладия(II) и платины(II), полученных сочетанием бензол-1,2-диаминов с изоцианидными лигандами, антипролифератическую активность по отношению к трем линиям раковых клеток, которая является весомым основанием



для дальнейшего дизайна потенциальных противоопухолевых препаратов с более высокой цитотоксической активностью и большей селективностью;

- люминесценцию синтезированных комплексов иридия(III) с высокими квантовыми выходами, параметры эмиссии которых можно модифицировать путём трансформации лигандов;

в совокупности все это определяет высокую практическую ценность полученных в работе результатов.

В целом диссертация написана хорошим научным языком, хорошо структурирована, обладает логикой изложения. Замечания по диссертации практически отсутствуют, однако при её прочтении появилось несколько вопросов:

1. Для оценки донорных способностей лигандов принято использовать параметр Толмана, основанный на изменении частоты валентных колебаний реперного СО лиганда. В своей работе на стр. 29, 36-37 автор утверждает, что «эмпирическим показателем электрофильного характера изоцианидного лиганда в его металлокомплексах является силовая постоянная колебания связи CN, которая коррелирует с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода...». На чем основано это утверждение?

На стр. 48 диссертации также отмечено, что предварительная оценка электрофильности изоцианидных лигандов в иридиевых комплексах по смещению полосы валентных колебаний CN связи не соответствовала экспериментальным наблюдениям.

Химическая связь в многоатомной молекуле, строго говоря, не может быть охарактеризована одним силовым коэффициентом. Насколько корректно можно использовать для оценки электрофильной активации частоту валентных колебаний тройной связи изонитрильного фрагмента в серии, где изонитрилы имеют при атоме азота заместители различной природы?

Была ли замечена корреляция между  $\Delta\nu$  и реакционной способностью в реакциях с нуклеофилами?

2. В главе 2 автор исследования отмечает, что «...в растворе бисизонитрильные комплексы палладия(II), как *цис*- 1–11 так и *транс*- 23–29, подвержены *цис-транс* изомеризации с образованием равновесной смеси



геометрических изомеров...». К сожалению, автором не приведены и не обсуждаются данные, в каком соотношении существуют *цис-транс* изомеры в равновесных смесях, одинаково ли оно для комплексов с разными лигандами, или были выявлены какие-либо закономерности в зависимости от природы заместителя R? Как это сказывалось при исследовании их реакционной способности (стр. 51)?

3. Стр. 40. Чем объясняется аномально низкая растворимость в  $CCl_4$  по сравнению с другими галогеналканами для всех комплексов?

4. Стр. 44. Можно ли отметить особенности или преимущества изоцианидных комплексов иридия(III) в качестве катализаторов вулканизации силоксановых каучуков по сравнению с другими катализаторами? К сожалению, в диссертации нет никаких комментариев на этот счет.

5. Стр. 62. Образование продуктов присоединения к обеим изоцианидным лигандам в реакциях 1,2-диаминов с координированными изоцианидами по сравнению с монофункциональными нуклеофилами в рамках настоящего исследования объясняется внутримолекулярным характером второй реакции присоединения. В то же время, диаминокарбеновый комплекс 161 с «дезактивированным диаминокарбеновым лигандом изоцианидным лигандом» легко взаимодействует с 1,2-диамином, что приводит к бисдиаминокарбеновому комплексу 162. В чем секрет?

6. Стр. 67. При обсуждении конформационной лабильности ациклических диаминокарбеновых лигандных фрагментов отмечено, что в отсутствие бифуркатной водородной связи с галогенид-анионом, стабилизирующей син-конформацию, диаминокарбен находится в амфи-конформации в комплексах палладия. С чем это связано? Пояснение причин такого наблюдения в работе отсутствует.

7. Стр. 79. DFT расчеты показывали, что реакция азид-аниона с изоцианидными лигандами не является циклоприсоединением, а проходит как ступенчатый процесс, начинающийся с нуклеофильного присоединения. Есть ли предположение, почему органические азиды инертны в этой реакции?

В целом диссертация написана хорошим языком, однако встречаются фразы с излишней куртуазностью, например:



Стр. 67 «...в рамках осуществления диссертационной работы синтезированы катионные и электронейтральные диаминокарбеновые комплексы поздних переходных металлов, а именно палладия(II)...». Употребление «металлы» во множественном числе выглядит странно, поскольку речь идет конкретно о комплексах палладия. На рис. 23 металл в структуре комплекса было бы логично также обозначить как Pd.

Стр. 87. «...Снижение загрузки катализатора на порядок (до 0.001 мол. %), приводит к резкому уменьшению выхода продукта реакции до 47%, следовательно, загрузка диаминокарбенового катализатора 0.01 мол.% оптимальна...) Очень категоричный вывод. Почему сразу на порядок? А если сначала проверить 0,005 мол. %? Кроме того, по данным, представленным на схеме 27 и 0.001 мол. % работают хорошо.

Вывод 1. Напрашивается уточнение: изоцианидов – координированных к чему?

На основе изучения текста работы и публикаций соискателя можно уверенно заключить, что диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, поставленные в работе цели и задачи выполнены полностью, использован арсенал современных физико-химических методов для установления строения синтезированных соединений.

Достоверность полученных данных подтверждена публикациями в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science, Scopus, включая 14 публикаций в изданиях уровня Q1. Работа прошла широкую апробацию, результаты работы доложены на международных и общенациональных конференциях. Сформулированные М.А. Кинжаловым выводы обоснованы и отражают новизну и практическую значимость полученных результатов.

Диссертация Кинжалова Михаила Андреевича на тему: «Диаминокарбеновые комплексы поздних переходных металлов: прекурсоры, синтез, свойства» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-

Петербургском государственном университете», пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены, а соискатель Кинжалов Михаил Андреевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Председатель диссертационного совета

Балова Ирина Анатольевна

доктор химических наук (02.00.01 – Органическая химия)

Директор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: i.balova@spbu.ru

23.03.2022



Личную подпись  
И.А. Балова  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров ИХИ  
И И. Константинова

23.03.2022