

## Отзыв

на диссертацию М.А. Кинжалова «Диаминокарбеновые комплексы поздних переходных металлов: прекурсоры, синтез и свойства», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Работа Михаила Андреевича Кинжалова посвящена выявлению общих представлений и закономерностей в превращениях изоцианидных лигандов в реакциях *N*-центрированными нуклеофилами (*NH*-нуклеофилами) и установлению зависимости между структурой генерируемого диаминокарбенового комплекса и его свойствами. Интерес к химии диаминокарбеновых комплексов поздних переходных металлов связан в первую очередь с их уникальными каталитическими свойствами, изучение которых привело к открытию практически значимых каталитических реакций, что позволило минимизировать количество промежуточных стадий в ряде процессов органического синтеза. Кроме того, замечу, что комплексы поздних переходных металлов с диаминокарбеновыми лигандами активно используются для создания молекулярных фотоактивных систем, дизайна металлоорганических трёхмерных каркасных структур, в медицине и биологии в качестве перспективных компонентов лекарственных препаратов, а также для создания фотоактивных сенсоров.

Касаясь важных, на мой взгляд, результатов диссертационной работы можно отметить разработанные автором методы селективного получения диаминокарбеновых комплексов палладия(II), платины(II), золота(III) и иридия(III) с заданным типом диаминокарбенового лиганда, установление и анализ их строения и свойств. Интересным эпизодом этой работы, как мне кажется, вполне можно считать факт обнаружения сочетания координированных изоцианидов с *N*-центрированными нуклеофилами, который оказался удобным путем формирования диаминокарбеновых комплексов поздних переходных металлов, что весьма полезно для создания новых синтетических схем направленного получения таких молекул. Кинжаловым М.А. были выявлены общие закономерности сочетания изоцианидных лигандов в комплексах поздних переходных металлов с *N,N'*-полинуклеофилами, позволяющие связать строение образующегося комплекса с характеристиками исходного нуклеофила. Касаясь возможных и, что важно, перспективных приложений результатов диссертации, отмечу разработку синтетических подходов к получению комплексов палладия(II) с ациклическими аминокарбеновыми лигандами, генерированными нуклеофильным сочетанием гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот с координированными изоцианидами, которые проявляют высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы. Кинжаловым также выявлены каталитические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) с изоцианидными лигандами в реакциях гидросилилирования алкенов. Использование данных катализаторов для вулканизации полисилоксанов путём гидросилилирования позволяет получать термоустойчивые силиконовые покрытия контролируемой толщины, обладающие фотолюминесцентными свойствами. На мой взгляд, полученные результаты являются фундаментальной основой для направленного получения диаминокарбеновых комплексов других переходных металлов с прогнозируемыми свойствами и вносят вклад в развитие металлокомплексного катализа с участием изоцианидных субстратов. Наконец, отмечу обнаружение биологической активности ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и установленный молекулярный механизм действия этих препаратов, что может служить отправной точкой для разработки нового класса противораковых препаратов.

Несмотря на высокий научный уровень этой диссертационной работы, а также ее актуальность и значимость, у меня есть несколько вопросов к автору:

33-06-528 25.05.2022



1. Все используемые в работе нуклеофилы обладают донорными свойствами и формально сами могут выполнять функцию органических лигандов. В этой связи возникает вопрос, наблюдались ли в каких-то случаях продукты лигандного обмена вместо продуктов нуклеофильного сочетания?
2. Чем обусловлен в случае комплексов иридия(III) выбор именно галогенированных арилизоцианидов? Если были необходимы активированные по отношению к нуклеофилам изоцианиды, почему не были использованы изоцианиды, содержащие нитро-, циано- или трифторметильную группу в фенильном кольце?
3. В диссертации отмечено, что ациклические диаминокарбеновые комплексы золота(III), полученные в ходе присоединения аминов или гидразонов к изоцианидным лигандам, нестабильны, поэтому в работе для получения диаминокарбеновых производных использована реакция циклоприсоединения диполей. Возможно ли в принципе получение комплексов золота(III) с ациклическими диаминокарбенами?
4. На стр. 62 диссертации описаны различия в протекании реакции в случае металлоцентров палладий(II) и платина(II) – с чем связано наблюдаемое отличие в реакционной способности?

Сразу замечу, что эти вопросы не снижают высокий уровень диссертационной работы, а скорее имеют чисто технический, рабочий характер. В итоге полагаю, что по объёму, качеству и важности полученных результатов диссертационная работа 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», соискатель Кинжалов Михаил Андреевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заведующий Лабораторией химии координационных  
полиядерных соединений  
ФГБУН Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова, д.х.н., академик

  
Еременко И.Л.

