

ОТЗЫВ

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

Химия N-гетероциклических карбенов и их металлорганических производных привлекает особое внимание благодаря их широкому применению в важных каталитических процессах крупнотоннажного и тонкого органического синтеза. При этом ациклические аналоги карбенов изучены в гораздо меньшей степени. При этом, благодаря наличию в ациклических диаминокарбенах различных конформаций, из-за возможности вращения вокруг связей $C_{\text{карбен}}-N$, возможна тонкая настройка структуры таких соединений для получения заданных свойств. В данной работе с одной стороны развиты подходы к направленному получению металлосвязанных ациклических диаминокарбенов, с другой стороны - систематически изучена реакционная способность таких соединений и потенциальные области их применения. В связи с этим, работа Кинжалова Михаила Андреевича, посвященная выявлению закономерностей превращений изоцианидных лигандов в реакциях с N-центрированными нуклеофилами и установлению зависимости между структурой генерируемых диаминокарбеновых комплексов и их свойствами, является, безусловно, актуальной.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими моментами:

С целью поиска новых каталитически активных соединений, а также новых типов люминесцентных, сенсорных и биологически-активных материалов впервые проведено систематическое исследование удобных и универсальных способов получения комплексов с диаминокарбеновыми лигандами и синтезирована широкая серия новых комплексов поздних переходных металлов (Pd(II), Pt(II), Ir(III) и Au(III)) с диаминокарбеновыми лигандами (всего в работе синтезировано 194 новых соединений); выявлены не только особенности их получения, но и строения в твердом виде и растворах, а также особенности их реакционной способности, каталитических, флуоресцентных, биологических и сенсорных свойств.

Установлено, что реакционную способность, конформационные и таутомерные равновесия несимметрично замещенных диаминокарбеновых лигандов, генерированных в ходе взаимодействия координированных изоцианидов с NH-нуклеофилами, можно контролировать варьированием электронодонорных свойств заместителей в исходных нуклеофилах и в изоцианидном лиганде.

На основе монодентатных ациклических комплексов платины(II) и палладия(II) получены «зеленые» катализаторы реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы, которые работают в экологически безопасных растворителях (вода и этиловый спирт). Показано, что циклометаллированные комплексы иридия(III) с изоцианидными лигандами выступают катализаторами в реакциях гидросилилирования алкенов, а их применение для вулканизации полисилоксанов позволяет получать термоустойчивые силиконовые покрытия контролируемой толщины, обладающие фотолюминесцентными свойствами.

Полученные водорастворимые бис(С,N-хелатные) диаминокарбеновые комплексы палладия(II) и платины(II) обладают противопухоловой активностью, что было показано на трех линиях раковых клеток человека (IC_{50} ряда производных порядка 10 мкМ). Спектральными и гидродинамическими методами установлено, что такие соединения способны к нековалентному и ковалентному связыванию с ДНК, что вызывает гибель быстро делящихся клеток опухоли вследствие блокирования репликации ДНК.

Ациклические диаминокарбеновые комплексы иридия(III), полученные впервые в результате нуклеофильного присоединения аммиака к активированным изоцианидным лигандам, представляют собой новый класс люминофоров с настраиваемой фосфоресценцией. Интересно, что эти соединения можно использовать не только как материалы для OLEDов, но и как люминесцентные сенсоры на катионы ртути. Так, за счет тушения фосфоресценции удается определить катионы ртути с пределом обнаружения порядка 0.04 мг/л (2.63×10^{-7} моль/л) в присутствии катионов других тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, кадмия, серебра и других). Это - первый пример использования аминокарбеновых комплексов в качестве хемосенсоров на катионы ртути.

Показана применимость ациклических диаминокарбеновых лигандов и комплексов на их основе как строительных блоков для формирования супрамолекулярных ассоциатов за счет образования галогенных и водородных связей. Интересно, что формирование супрамолекулярных ансамблей на основе полученных синтонов может происходить как за счёт двухцентровой галогенной связи, так и за счёт выявленной диссертантом циклической четырехцентровой галогенной связи.

Диссертационная работы состоит из введения, 7 глав, включающих обзор литературы, посвященный способам получения ациклических диаминокарбеновых комплексов и их строению, главы, посвященные обсуждению полученных результатов, краткую экспериментальную часть, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 142 страницах, включая 32 рисунка, 30 схем, 2 таблицы. В целом автором систематически проанализирован большой массив литературных данных (271 ссылка, по 2021 год включительно), критический обзор литературы имеется вначале всех глав диссертации. Каждая глава обсуждения результатов заканчивается кратким анализом полученных данных и заключением. Диссертанту удалось получить большой объем важных и интересных результатов. В выводах четко сформулированы полученные Кинжаловым М.А. результаты, имеющие высокую степень обоснованности.

Оценивая диссертационную работу Кинжалова Михаила Андреевича в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит вклад в такую важную область металлорганической и координационной химии, как поиск подходов к направленному получению новых диаминокарбеновых комплексов переходных металлов с прогнозируемыми свойствами, включая развитие металлокомплексного катализа с участием изоцианидных субстратов.

Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в профильных международных и российских журналах в виде 25 статей (в том числе 14 статей, опубликованы в журналах первого квартала). Полученные результаты были представлены на Всероссийских и международных конференциях по координационной и органической химии, конференциях молодых ученых, Менделеевском

Съезде по общей и прикладной химии и др. Все это подтверждает высокую достоверность полученных результатов.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы и пожелания по представленной работе:

- Лаконичность и четкость описания полученных результатов является несомненным достоинством диссертации, однако ряд экспериментальных деталей стоило бы описать более подробно. В работе практически не описаны методы выделения соединений в индивидуальном виде, для ряда соединений, например, прекурсоров **1-38**, не даны выходы в реакциях их получения, схема 14 и др. Периодически по тексту встречаются отрывочные данные ЯМР- и ИК-спектров, но методологически нигде не приводится применение этих методов в работе. Автор отсылает к собственным статьям, в которых все это описано, но для анализа данных для разных соединений было бы полезным хотя бы частично свести их в таблицы.

- Одним из достоинств работы является большое количество рентгеноструктурных данных. Однако в работе представлено описание единичных структур. При этом непонятно, строение каких соединений определено методом РСА, а каких только растворными методами. Так, например, на стр. 37 автор указывает, что в твердой фазе соединения **1-38** присутствуют в виде одного геометрического изомера. Означает ли это, что для всех этих соединений выращены монокристаллы или был использован какой-то другой метод анализа? В тех же случаях, когда идет описание данных РСА для сравнения длин связей правильно приводить значения с указанием ошибок, что делается не везде.

- На стр. 74 указывается, что «данные РСА подтверждают наличие в комплексе 172 внутримолекулярных водородных связей N–H...O=C», хорошо бы было указать длины связей, которые свидетельствуют о наличии водородной связи.

- На стр. 93 авторы утверждают, что цитотоксичность комплексов **152** и **159** оказалась крайне низкой из-за плохой растворимости. Непонятно каким образом цитотоксичность связана с растворимостью. Кроме того, автор утверждает, что «дальнейшая модификация диаминокарбеновых лигандов может привести к соединениям, обладающим более высокой цитотоксической активностью и большей селективностью к раковым клеткам». Но о селективности накопления в тексте ничего не сказано.

- При исследовании связывания катиона ртути комплексами иридия(III) указывается, что «Исследование механизма показали, что тушение флуоресценции при добавлении катиона ртути(II) происходит из-за образования биядерных комплексов иридия(III) 194 с мостиковым дицианоргутным фрагментом». Каким образом исследовали механизм? Возможно ли на основе данных комплексов получить тест-полоски или какие-то другие твердотельные датчики для определения катионов ртути? Каким образом такие датчики можно сделать многоразовыми?

- Что касается супрамолекулярных ассоциатов, удалось ли зафиксировать на каком-то из изученных примеров какие-то особенные свойства таких систем по сравнению с исходными строительными блоками?

- В диссертации встречаются опечатки, но их количество незначительно. На стр. 76 перепутана нумерация, откуда-то возникает соединение **13a**, аналогично на стр. 81 – соединения **1-5**.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают высокой научной и практической значимости работы.

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

Член диссертационного совета
Доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
Профессор, Главный научный сотрудник лаборатории
координационной химии щелочных и
редких металлов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Горбунова Ю.Г.

23.05.22

