

## ОТЗЫВ

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

Работа, выполненная Кинжаловым Михаилом Андреевичем, представляет собой последовательное фундаментальное исследование в области координационной химии поздних переходных металлов с диаминокарбеновыми и изоцианидными лигандами. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Комплексы с диаминокарбеновыми лигандами – класс соединений первостепенной важности в современной синтетической химии и катализе. Комбинация умеренной стабильности и высокой донорной способности позволяет диаминокарбеновым лигандам эффективно стабилизировать электронно- и координационноненасыщенные соединения переходных металлов. В сочетании с низкой токсичностью данный набор качеств привел к вытеснению диаминокарбеновыми комплексами поздних переходных традиционно используемых фосфиновых комплексов с доминирующих позиций в широком спектре их применений, в первую очередь, в катализируемых переходными металлами органических процессах. Значимые свойства комплексов с диаминокарбеновыми лигандами определяются характеристиками металлоцентра, а также балансом между донорными и стерическими свойствами диаминокарбенового лиганда. Для каждой области применения требуются комплексы с обладающими различным набором параметров лигандами, как правило подбираемые в настоящее время эмпирическим способом, что накладывает жёсткие требования к методу их синтеза. Анализ литературных данных позволил диссертанту выявить пробелы в химии диаминокарбеновых комплексов поздних переходных металлов и сделать вывод о перспективности металлопромотируемого сочетании *N*-нуклеофилов с изоцианидными лигандами как метода их синтеза.

Целью работы является выявление общих черт и закономерностей превращений изоцианидных лигандов в реакциях с *N*-центрированными нуклеофилами и установление зависимости между структурой генерируемого диаминокарбенового комплекса и его свойствами. Актуальность работы М. А. Кинжалова не вызывает сомнения и определяется двумя позициями. Во-первых, очевидной фрагментарностью и не систематизированности данных о химии комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами, что требует проведение дополнительных исследований для выявления общих закономерностей. Во-вторых, широкой областью применения комплексов с диаминокарбеновыми лигандами

33-06-502 24.05.2012



в решении прикладных задач – разработке каталитических систем для тонкого органического синтеза, создании светоизлучающих материалов, медицинской химии.

Диссертация изложена на 276 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов в четырех главах, экспериментальной части, а также списка литературы, насчитывающего 271 ссылку. Описанию собственных результатов автора предшествует полноценный литературный обзор, в котором приведен подробный анализ строения комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами и методов их получения. Выполненное экспериментальное исследование включает несколько направлений, тесно связанных между собой и позволяющих перейти к закономерностям в триаде «состав – структура – свойство». В работе произведено изучение широкого ряда реакций изоцианидных комплексов металлов платиновой группы с моно- и поли-*N*-нуклеофилами различного строения; произведена химическая модификация полученных диаминокарбеновых комплексов; разработаны каталитические системы на основе полученных соединений; произведен молекулярный дизайн люминофоров и потенциальных противораковых препаратов. При выполнении работы применена методология современной химии, которая включает сбор и анализ литературных данных, приемы обращения с веществами, включая их методы синтеза, очистки, выделения и идентификации, а также методы обработки экспериментальных данных. Строение полученных соединений доказано с использованием более чем достаточного набора современных физико-химических методов анализа: 1D и 2D спектроскопии ЯМР на различных ядрах, масс-спектрометрии, ИК спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа и не вызывает сомнений.

Практическая ценность работы определяется предложенными в ней новыми подходами и общими методами синтеза диаминокарбеновых комплексов переходных металлов различной структуры, которые могут быть использованы в гомогенном катализе, химии материалов, создании светоизлучающих материалов, хемосенсоров, а также в разработке потенциальных противораковых препаратов. Сформулированные автором выводы обладают предсказательной силой и могут быть использованы для разработки стратегий направленного дизайна ADC комплексов поздних переходных металлов с полезными свойствами.

По тексту работы имеются вопросы и замечания:

*1. В главе 2 диссертации, автор утверждает, что соединения 1-38 находятся в твердой фазе в виде одного геометрического изомера. Однако, экспериментальных подтверждений или отсылок к литературным данным нет.*



2. В главе 2 диссертантом изучены изоцианидные комплексы палладия(II) и платины (II) с широким набором изоцианидов, однако в последующих главах используются только некоторые из них. С чем это связан и можно ли сделать заключения, о том, что остальные реагируют аналогично?

3. Глава 5 диссертации посвящена металлопрототируемому 1,3 диполярному циклоприсоединению азид-аниона к изоцианидам. В нее диссертантом успешно решена задача получения диаминокарбеновых комплексов с 1,4-дизамещенными тетразол-5-илиденовыми лигандами. Целесообразность проведения такого исследования логично и полностью аргументирована в соответствующей главе, однако отсутствует в первоначально сформулированных задачах.

Диссертация является выполненным на высоком уровне и законченным исследованием. Достоверность представленных в диссертации результатов сомнений не вызывает, поскольку все они опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах и индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работ прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях. По актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов 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. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Директор Исследовательской школы химических

и биомедицинских технологий ТПУ

д.х.н., Трусова Марина Евгеньевна

Подпись д.х.н. Трусовой заверяю



Ученый секретарь ТПУ, к.т.н. Кулинич Е.А.