

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.

Работа Кинжалова Михаила Андреевича представляет собой полномасштабное исследование ациклических диаминокарбеновых комплексов поздних переходных металлов, включающее разработку методов синтеза комплексов с разным типом диаминокарбеновых лигандов, изучение их реакционной способности и полезных свойств для выяснения потенциальных областей применения. Присоединение нуклеофилов к активированной тройной связи CN координированного к металлу изоцианидного лиганда как стратегия получения новых соединений давно стало «визитной карточкой» научной школы академика В.Ю.Кукушкина.

Ключевой особенностью рецензируемой работы является выбранный автором подход к синтезу целевых соединений, основанный на взаимодействии координированных изоцианидов с *N*-центрированными нуклеофилами. Метод базируется на «сборке» карбенового лиганда непосредственно в координационной сфере металла, что делает возможным получение соединений даже с лигандами, которые нестабильны в некоординированном (свободном) состоянии. В работе продемонстрирован потенциал предложенного метода для получения широкой гаммы диаминокарбеновых комплексов, включая монодентатные, а также *C,N*- и *C,C'*-хелатные производные и выявлены зависимости структуры продукта от структуры нуклеофила, в том числе от количества донорных центров и их взаимного расположения в нуклеофиле.

Актуальность темы. Открытые в конце прошлого века стабильные *N*-гетероциклические карбены характеризуются комбинацией умеренной химической устойчивости и высокой донорной способности сигма-орбитали атома углерода в синглетном состоянии. Выступая в качестве лигандов, они эффективно стабилизируют электронно- и координационно-ненасыщенные

соединения переходных металлов. Хорошие лигандные свойства способствовали вытеснению диаминокарбеновыми комплексами традиционно используемых фосфиновых комплексов с доминирующих позиций в координационной химии и металлокомплексном катализе. Свойства комплексов с диаминокарбеновыми лигандами определяются характеристиками металлоцентра, а также балансом между донорными и стерическими свойствами диаминокарбенового лиганда: для каждой области применения требуются соединения с различным набором параметров лигандов, что накладывает жёсткие требования к методу их синтеза. **Целью** диссертационной работы М. А. Кинжалова стало 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. Таким образом, учитывая всё вышесказанное, *актуальность* диссертационной работы М. А. Кинжалова не вызывает сомнений.

Диссертационная работа изложена на 276 страницах и включает следующие основные разделы: введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов в четырех главах, экспериментальная часть, заключение и выводы, а также список литературы.

Литературный обзор посвящен анализу строения ациклических диаминокарбенов, их лигандных свойств и методов синтеза комплексов поздних переходных металлов. Проведенная систематизация знаний о комплексах с ациклическими диаминокарбенами является полной и охватывает все значимые результаты в данной области исследований. Хочется особо отметить полноценный, и в тоже время сжатый, анализ в литературном обзоре известных примеров сочетания изоцианидных комплексов платиновых металлов и N-нуклеофилов.

Диссертационное исследование Кинжалова М. А. выполнялось по четырем взаимосвязанным направлениям:

- исследование предшественников целевых соединений – изоцианидных комплексов поздних переходных металлов, а именно соединений палладия(II), платины(II), золота(III) и иридия(III). Такой 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;

- вторая часть – исследование реакционной способности полученных реагентов с рядом N-нуклеофилов, N,N'-полинуклеофилов и диполей, что позволило предложить ряд новых металлопрототируемых реакций, приводящих к диаминокарбеновым комплексам разных типов;
- в третьей части, основываясь на собственных результатах и глубоком анализе литературных примеров, автором проведена систематизация типов реакционной способности ациклических диаминокарбеновых лигандов в комплексах переходных металлов;
- полученные знания легли в основу четвертого направления исследования – изучение прикладных свойств диаминокарбеновых комплексов и их изоцианидных предшественников.

В результате диссертационного исследования показано, что реакции координированного к позднему переходному металлу изоцианида с NH-нуклеофилами, N,N-полифункциональными нуклеофилами, а также с 1,3-диполями представляют собой удобный метод синтеза комплексов с диаминокарбеновыми лигандами разных типов, включая монодентатные, C,N- или C,C'-хелатные диаминокарбеновые производные. Крупным научным результатом исследования можно назвать то, что на основе выявленных закономерностей разработаны методы селективного получения диаминокарбеновых комплексов с заданным типом диаминокарбенового лиганда, изучено их строение и свойства. 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.

Практическая значимость работы в том числе представлена решением ряда важных прикладных задач, а именно:

- разработана высокоэффективная каталитическая система, основанная на применении диаминокарбеновых комплексов палладия(II) с гидразидным фрагментом, для проведения реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы в экологически безопасных условиях с использованием в качестве растворителя воды или этилового спирта, в качестве основания – карбоната калия;
- предложен новый тип потенциальных противораковых препаратов на основе бис(С,N-хелатных диаминокарбеновых) комплексов палладия(II) и платины(II), вызывающих гибель быстро делящихся клеток опухоли посредством блокирования репликации ДНК за счёт нековалентного и ковалентного связывания с ДНК;
- разработан новый класс высокоэффективных люминофоров на основе семейства диаминокарбеновых комплексов иридия(III);
- комплексы с галогензамещёнными арилизоцианидами предложены как супрамолекулярные синтоны, содержащие одновременно два σ -дырочных электрофильных и два нуклеофильных центра в пределах одной молекулы.

Особо мне импонируют мини-выводы из каждого раздела обсуждения полученных автором результатов, которые закономерно и логично вытекают в общие выводы по работе.

При прочтении работы появились следующие вопросы и замечания:

- Рис. 9А – как автор может объяснить большие тепловые эллипсоиды атомов брома арильной группы?
- использовались ли иные критерии/подтверждения существования связывающего контакта галоген...галоген, нежели геометрический и расчет электростатического потенциала, такие как: наличие критической точки (3; -1), изменения в колебательных или электронных спектрах?

- при обсуждении Рис. 28 имело смысл привести численные значения обсуждаемых величин, прежде всего, длин связей Au-C – на самом рисунке или же в тексте;
- на мой взгляд, результаты, приведенные в разделе 6.3., недостаточны для однозначного утверждения о том, что «установлен молекулярный механизм действия препаратов» - в явном виде не хватает молекулярного моделирования соответствующих взаимодействий;
- *редакторские*: что означает «энергосэкономичные материалы» в плане соединений Ir(III)? «неподеленная пара...приобретает значительно большую энергию» - непонятно, о чем речь; Рис. 4С, правая структура с селеном – не должно быть изображения делокализации по трем атомам, так как это просто селеномочевина; «образовывать нековалентные взаимодействия»; «тетрабутиламиния»; на Схеме 29 справа внизу должен быть изображен пока еще не замещенный терминальный ацетилен; стр. 94: «радиационный распад» - это испускание?
- *рекомендации* – очевидным продолжением работы видится вовлечение в реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения всего арсенала 1,3-диполей.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация является законченным научным исследованием.

Высокий научный уровень исследования подтвержден публикациями по теме диссертационного исследования. Результаты исследований опубликованы в 25 статьях в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus, включая 14 публикаций в изданиях уровня Q1. Результаты работ доложены на международных и общенациональных конференциях.

Таким образом, диссертация Кинжалова Михаила Андреевича на тему: «Диаминокарбеновые комплексы поздних переходных металлов: прекурсоры, синтез, свойства» соответствует основным требованиям, установленным

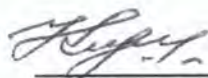
Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Кинжалов Михаил Андреевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон: +7 (499) 137-2944
Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru
Дата «24» мая 2022 г.



Подпись Вацадзе С.З. заверяю:
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



И.К. Коршевец