

ОТЗЫВ

официального оппонента Кинжалова Михаила Андреевича на диссертацию Панькова Романа Олеговича на тему «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия

Актуальность и новизна исследования

Работа Панькова Романа Олеговича посвящена актуальной и научно значимой проблеме современной органической химии – исследованию влияния электронного строения модифицированных N-гетероциклических карбеновых лигандов на свойства их металлокомплексов.

К настоящему времени диаминокарбеновые лиганды занимают центральное место в гомогенном металлокомплексном катализе благодаря уникальному сочетанию высокой σ -донорной способности и регулируемой π -акцепторности, что позволяет им формировать прочные комплексы с переходными элементами в различных степенях окисления. Особенно широко применяются комплексы с лигандами на основе карбеновых производных имидазола (NHC-лиганды) – они выступают эффективными катализаторами ключевых процессов органического синтеза, таких как реакции кросс-сочетания, гидрирования и активации малых молекул.

Особый интерес для целенаправленного дизайна катализаторов представляют NHC-лиганды, содержащие электроноакцепторные заместители. Введение таких групп позволяет тонко регулировать σ/π -характеристики лиганда, влияя на электронную плотность на металлическом центре, прочность связи металл-лиганд и, как следствие, на каталитическую активность и селективность. Однако, несмотря на очевидную важность, систематические исследования, устанавливающие четкие корреляции между структурой подобных лигандов и свойствами их комплексов, до сих пор остаются фрагментарными.

Научная новизна представленной работы заключается в комплексном подходе к решению этой задачи. Диссертантом разработана и успешно реализована междисциплинарная стратегия, органично сочетающая передовые методы квантово-химического моделирования, современный синтез, всестороннюю физико-химическую идентификацию и оценку каталитической активности.

Структура и содержание работы

Диссертация логически структурирована, состоит из введения, трёх глав, выводов, экспериментальной части и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах и включает 36 рисунков, 20 схем и 29 таблиц. Список литературы содержит 290 источников.

Во введении чётко обоснована актуальность исследования, проанализирована степень научной разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, а также раскрыты её теоретическая и практическая значимость.

Глава 1 представляет собой глубокий и систематизированный литературный обзор, который демонстрирует основательное понимание диссертантом предмета исследования. В ней рассматривается влияние акцепторных заместителей как в N-ароматических

кольцах, так и в имидазолиевом кольце ННС-лигандов на свойства комплексов различных металлов. Обзор выполнен на высоком уровне, критически осмыслен и выявляет нерешённые вопросы. В завершении литературного обзора автор формулирует научную задачу — разработать принципы рационального дизайна новых катализаторов на основе системного изучения акцепторно-модифицированных ННС-лигандов и их комплексов.

Глава 2 посвящена обсуждению собственных результатов. В ней диссертант проводит глубокий анализ полученных данных: представлены синтетические подходы к акцепторно-модифицированным ННС и их комплексам, детальное изучение их электронных и геометрических параметров, квантово-химический анализ, исследование оптических и электрохимических свойств, а также оценка каталитической активности с сопоставлением собственных результатов с данными литературы. Изложение результатов ясное и сопровождается подробными таблицами, схемами и рисунками.

Глава 3 подробно описывает методики синтеза новых соединений и их идентификацию спектральными методами, что является важным аспектом работы. Результаты физико-химических методов анализа представлены четко и последовательно, что обеспечивает воспроизводимость исследования.

Выводы исследования соответствуют полученным результатам. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. В целом, диссертационная работа и автореферат оформлены в соответствии с требованиями, материал изложен последовательно, количество опечаток минимально.

Методы исследования и достоверность результатов

Использование высокоточных и взаимодополняющих методов анализа обеспечивает достоверность полученных результатов. Роман Олегович демонстрирует способность к критическому анализу данных и их интерпретации, что свидетельствует о высоком уровне научной зрелости.

Научная новизна и значимость

На мой взгляд, в диссертационной работе Панькова Р. О. следует выделить несколько значительных результатов, которые имеют важное значение для органической химии. В основе методологии диссертационного исследования лежит синергия теоретических и экспериментальных подходов. Диссертантом разработаны новые синтетические методы, обеспечивающие систематическое варьирование природы и положения электроноакцепторных заместителей в N-арильном фрагменте ННС, что позволило получить обширную библиотеку ранее недоступных ННС с заместителями с заданными свойствами. Также, Романом Олеговичем разработаны и реализованы методы синтеза комплексов палладия(II), никеля(II) и золота(I) с этими карбеновыми производными. Таким образом, впервые стало возможным направленное получение серии соединений с систематическим варьированием заместителей, что дало возможность выявить влияние их природы и положения на электронные и геометрические характеристики как свободных ННС, так и их комплексов. Все синтезированные соединения прошли всестороннюю идентификацию с применением широкого спектра физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопию, а также электрохимические исследования.

Параллельно для предсказания и интерпретации электронных и структурных параметров были использованы методы квантово-химического моделирования. Важно отметить, что проведенное автором комплексное исследование, основанное на сочетании спектроскопических, электрохимических, рентгеноструктурных методов и квантово-химического моделирования, позволило показать, что акцепторные заместители существенно изменяют донорно-акцепторные свойства ННС и влияют на прочность связи металл–лиганд в комплексах с переходными элементами.

Романом Олеговичем установлено, что введение акцепторных заместителей систематически изменяет электронные характеристики ННС, при этом влияние на σ - и π -компоненты связи М–С носит противоположный характер и в значительной степени компенсируется, что обеспечивает устойчивость карбеновых комплексов. Важным результатом также является обнаруженные и количественно описанный стереоэлектронный параметр — зависимость энергии связи Pd–ННС от двугранного угла между циклами, достигающая максимума при 90° .

Финальным и критически важным этапом стали каталитические испытания в модельных реакциях (Мизороки–Хека, гидротииолирование, гидроаминирование), позволившие напрямую оценить влияние тонких структурных модификаций лигандов на функциональные свойства полученных комплексов. С практической точки зрения важно, что выявленные диссертантом закономерности изменения каталитической активности комплексов палладия, никеля и золота в зависимости от природы и положения акцепторных заместителей в ННС-лигандах открывают возможность целенаправленной оптимизации свойств катализаторов за счёт тонкой настройки заместителей в N-арильных фрагментах. Такой интегративный подход позволил не просто получить ряд новых соединений, но и впервые установить количественные закономерности «структура – электронные свойства – каталитическая активность» для данного класса систем.

Апробация результатов и публикации

Результаты работы прошли широкую апробацию на национальных и международных конференциях – диссертантом сделано 9 докладов по тематике исследования. Основные положения работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, включая 4 экспериментальные работы и один аналитический обзор.

Вопросы и замечания по содержанию диссертационной работы

К содержанию и результатам диссертационной работы принципиальных замечаний нет; имеются уточняющие вопросы, требующие ответа соискателя.

1. Препаративные выходы синтезированных комплексов палладия и никеля в ряде случаев характеризуются умеренными и низкими значениями. Каковы, по мнению диссертанта, основные факторы, лимитирующие выход в данных синтетических процедурах? Следует ли рассматривать в качестве таких факторов затруднение ключевой стадии депротонирования имидазолиевых солей, либо, напротив, повышенную склонность к побочным превращениям некоординированных карбеновых интермедиатов, генерируемых *in situ*?

2. Для устранения неоднозначности в интерпретации результатов представляются необходимыми дополнительные пояснения автора к отдельным положениям текста. Так, требует комментария утверждение на с. 82: «Как и следовало ожидать для комплексов Pd/ННС, содержащих как ННС-лиганд, так и координированный амин, расположенный в *транс*-положении относительно карбенового углерода, в данных соединениях наблюдается проявление *транс*-эффекта. Это проявляется в незначительном уменьшении длин связей Pd–C (на 0.05–0.08 Å) по сравнению с аналогичными параметрами в других типах галогенсодержащих комплексов палладия с ННС, не содержащих ННС-лиганда». Вероятно, подразумевается сравнение с комплексами, в которых в *транс*-положении к ННС находится не амин, а иной лиганд, что могло бы объяснить наблюдаемое изменение длины связи Pd–C.

На с. 76 в отношении комплексов никеля указано, что они «проявили высокую склонность к активации» – что конкретно подразумевается под термином «активация» в данном контексте?

3. Согласно приведенным в работе данным, полученные карбеновые комплексы золота(I) демонстрируют низкую фотостабильность и склонны к фотолитическому разложению с выделением металлического золота. Предпринимались ли специальные меры для минимизации фотодеструкции образцов в процессе регистрации электронных спектров поглощения и люминесценции? Не могли ли наблюдаемые спектральные характеристики быть искажены вследствие частичного разложения комплекса под действием источника излучения?

4. Разработанная в диссертационном исследовании методология комплексного анализа закономерностей «структура — свойство» доказала свою высокую эффективность на модельных системах палладия, никеля и золота. Какие иные, фундаментально значимые, но недостаточно исследованные с точки зрения влияния электронного дизайна ННС-лигандов каталитические системы могли бы стать следующим объектом для применения данного подхода (например, катализируемый рутением метатезис олефинов и процессов, катализируемых комплексами 3d-металлов)? Какие уникальные свойства этих металлов могли бы раскрыться посредством разработанной стратегии лигандного дизайна?

5. Установленные закономерности тонкого электронного влияния заместителей в ННС-лигандах представляют значительный интерес не только для гомогенного катализа. Как, на взгляд диссертанта, можно было бы транслировать эти принципы для рационального дизайна металлокомплексных систем для решения задач в смежных областях — таких как стабилизация металлических наночастиц, создание металлорганических люминофоров и фотокатализаторов или разработка терапевтических препаратов на основе комплексов металлов?

Поднятые в ходе обсуждения вопросы, носящие конструктивный и перспективный характер, свидетельствуют о научной значимости работы и лишь усиливают положительное впечатление от её фундаментальности и полноты.

Заключение

Представленная к защите диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а разработанные на основании выполненных исследований положения можно квалифицировать как научное достижение в области органической

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Кинжалов Михаил Андреевич, доктор химических наук, профессор Кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Панькова Романа Олеговича на тему «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Доктор химических наук, профессор Кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

М. А. Кинжалов



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Панькова Романа Олеговича на тему «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями»
 по специальности 1.4.3 – Органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Кинжалов Михаил Андреевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук, специальность 1.4.1. Неорганическая химия
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	СПбГУ
Ведомственная принадлежность организации	Правительство Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Кафедра физической органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9
Веб-сайт	spbu.ru
Телефон	+7 (953) 174 9 174
Адрес электронной почты	m.kinzhalov@spbu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. Melnik, M.V., Mikhaylov, V.N., Novikov, A.S., Kinzhalov, M.A., Bunev, A.S., Kryukova, M.A., Sorokoumov, V.N., and Balova, I.A. Alkynylated Palladium(II) and Platinum(II) Acyclic Diaminocarbene Complexes and Their Intramolecular Cyclization via trans-Chlorometalation. <i>Organometallics</i> 2025, 44, 268–278.</p> <p>2. Gavrilov, G.A., Nguyen, T.K., Katkova, S.A., Rostovskii, N.V., Rogacheva, E.V., Kraeva, L.A., and Kinzhalov, M.A. Oxidative Coupling of Guanidines and Isocyanides Catalyzed by Nickel(II): Access to Imidazoline Derivatives with Antibacterial Activity. <i>ChemMedChem</i> 2025, e202400904.</p> <p>3. Kinzhalov, M.A., Kinzhalova, E.I., Karnoukhova, V.A., Ananyev, I.V., Gomila, R.M., Frontera, A., Kukushkin, V.Y., and Bokach, N.A. Triiodide-Based Chair-Like Copper Complex Assembled by Halogen Bonding. <i>Inorg. Chem.</i> 2024, 63, 191–202.</p> <p>4. Katkova, S.A., Bunev, A.S., Gasanov, R.E., Khochenkov, D.A., Kulsha, A.V., Ivashkevich, O.A.,</p>

- Serebryanskaya, T.V., and Kinzhalov, M.A. Metal-(Acyclic Diaminocarbene) Complexes Demonstrate Nanomolar Antiproliferative Activity against Triple-Negative Breast Cancer. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400101.
5. Kashina, M.V., Luzyanin, K.V., Katlenok, E.A., and Kinzhalov, M.A. Green-Light Hydrosilylation Photocatalysis with Platinum(II) Metalla-N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403264.
 6. Kashina, M.V., Luzyanin, K.V., Dar'in, D.V., Bezzubov, S.I., and Kinzhalov, M.A. Phosphorescent Cyclometalated Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Derived from Diaminocarbene Precursors. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* 5315–5319.
 7. Gusak, M.Y., Kinzhalov, M.A., Frontera, A., Bokach, N.A., and Kukushkin, V.Y. Metal-Induced Enhancement of Tetrel Bonding. The Case of C···X–IrIII (X=Cl, Br) Tetrel Bond Involving a Methyl Group. *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400421.
 8. Kinzhalov, M.A., Ivanov, D.M., Shishkina, A.V., Melekhova, A.A., Suslonov, V.V., Frontera, A., Kukushkin, V.Y., and Bokach, N.A. Halogen Bonding between Metal-bound I3– and Unbound I2: The Trapped I2···I3– Intermediate in the Controlled Assembly of Copper(I)-based Polyiodides. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 1522–1533.
 9. Katkova, S.A., Kozina, D.O., Kisel, K.S., Sandzhieva, M.A., Tarvanen, D., Makarov, S., Porsev, V.V., Tunik, S.P., and Kinzhalov, M.A. Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands for OLED Application. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 4595–4605.
 10. Kashina, M.V., Karcheuski, A.A., Kinzhalov, M.A., Luzyanin, K.V., and Katkova, S.A. Mutual Placement of Isocyanide and Phosphine Ligands in Platinum(II) Complexes [PtHal2L1L2] (Hal = Cl, Br, I; L1, L2 = CNCy, PPh3) Leads to Highly-Efficient Photocatalysts for Hydrosilylation of Alkynes. *Molecules* **2023**, *28*, 7764.
 11. Sokolova, E.V., Kinzhalov, M.A., Smirnov, A.S., Cheranyova, A.M., Ivanov, D.M., Kukushkin, V.Y., and Bokach, N.A. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions. *ACS Omega* **2022**, *7*, 34454–34462. D.
 12. Sakharov, P.A., Novikov, M.S., Nguyen, T.K., Kinzhalov, M.A., Khlebnikov, A.F., and Rostovskii, N.V. Blue Light-Promoted Cross-Coupling of α -Diazo Esters with Isocyanides: Synthesis of Ester-Functionalized Ketenimines. *ACS Omega* **2022**, *7*, 9071–9079.
 13. Kinzhalov, M.A., Ivanov, D.M., Melekhova, A.A.,

	<p>Bokach, N.A., Gomila, R.M., Frontera, A., and Kukushkin, V.Y. Chameleonic metal-bound isocyanides: a π-donating CuI-center imparts nucleophilicity to the isocyanide carbon toward halogen bonding. <i>Inorg. Chem. Front.</i> 2022, 9, 1655–1665.</p> <p>14. Kinzhalov, M.A., Grachova, E.V., and Luzyanin, K.V. Tuning the Luminescence of Transition Metal Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands. <i>Inorg. Chem. Front.</i> 2022, 9, 417–439.</p> <p>15. Kashina, M.V., Luzyanin, K.V., Katlenok, E.A., Novikov, A.S., and Kinzhalov, M.A. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers. <i>Dalton Trans.</i> 2022, 51, 6718–6734.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь

Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь
---	------------

Кинжалов Михаил Андреевич



Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), доцент, Профессор
Кафедры физической органической химии, Институт химии, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский
государственный университет"

Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034.

Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

