

Директору
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику **М.П. Егорову**

Я, Кинжалов Михаил Андреевич, д.х.н., доц., согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Тимофеевой Владиславы Александровны на тему **«Фосфин-стабилизированные плюмбилены: предшественники новых фосфиниденов и плюмбилиумилиденовых катионов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., доц.

М.А. Кинжалов



Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Кинжалов Михаил Андреевич

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: доктор химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки), ученая степень присвоена 16.09.2022. Доцент по специальности «Химия элементоорганических соединений», ученое звание присвоено 27.04.2022 г.

3. список публикаций оппонента:

1. M. A. Kinzhalov, D. M. Ivanov, A. A. Melekhova, N. A. Bokach, R. M. Gomila, A. Frontera and V. Yu. Kukushkin. Chameleonic metal-bound isocyanides: a π -donating Cu^{I} -center imparts nucleophilicity to the isocyanide carbon toward halogen bonding // *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9, 1655. DOI: 10.1039/D2QI00034B
2. M. V. Kashina, K. V. Luzyanin, E. A. Katlenok, A. S. Novikov and M. A. Kinzhalov. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers // *Dalton Trans.*, 2022, 51, 6718. DOI: 10.1039/D2DT00252C
3. M. A. Kinzhalov, E. V. Grachova and K. V. Luzyanin. Tuning the luminescence of transition metal complexes with acyclic diaminocarbene ligands // *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9, 417. DOI: 10.1039/D1QI01288F
4. S. A. Katkova, K. V. Luzyanin, A. S. Novikov and M. A. Kinzhalov. Modulation of luminescence properties for [cyclometalated]- Pt^{II} (isocyanide) complexes upon co-crystallisation with halosubstituted perfluorinated arenes // *New J. Chem.*, 2021, 45, 2948. DOI: 10.1039/D0NJ05457G
5. M. Bulatova, D. M. Ivanov, J. M. Rautiainen, M. A. Kinzhalov, K.-N. Truong, M. Lahtinen, and M. Haukka. Studies of Nature of Uncommon Bifurcated $\text{I}-\text{I}\cdots(\text{I}-\text{M})$ Metal-Involving Noncovalent Interaction in Palladium(II) and Platinum(II) Isocyanide Cocrystals // *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 13200. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01591
6. M. V. Dobrynin, E. V. Sokolova, M. A. Kinzhalov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, V. Y. Kukushkin, and R. M. Islamova. Cyclometalated Platinum(II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminophores // *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, 3, 857 DOI: 10.1021/acsapm.0c01190

7. A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, and V. Y. Kukushkin. Isomorphous Series of Pd^{II}-Containing Halogen-Bond Donors Exhibiting Cl/Br/I Triple Halogen Isostructural Exchange // *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 1975. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01631
8. A. A. Eremina, M. A. Kinzhalov, E. A. Katlenok, A. S. Smirnov, E. V. Andrusenko, E. A. Pidko, V. V. Suslonov, and K. V. Luzyanin. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands as Chemosensors for Mercury // *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 2209. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02833
9. M. A. Kinzhalov, A. A. Eremina, A. S. Smirnov, V. V. Suslonov, V. Yu. Kukushkin and K. V. Luzyanin. Cleavage of acyclic diaminocarbene ligands at an iridium(III) center. Recognition of a new reactivity mode for carbene ligands // *Dalton Trans.*, 2019, 48, 7571. DOI: 10.1039/C9DT01138B
10. M. A. Kinzhalov, M. V. Kashina, A. S. Mikherdov, E. A. Mozheeva, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, D. M. Ivanov, M. A. Kryukova, A. Y. Ivanov, S. N. Smirnov, V. Y. Kukushkin, and K. V. Luzyanin. Dramatically Enhanced Solubility of Halide-Containing Organometallic Species in Diiodomethane: The Role of Solvent...Complex Halogen Bonding // *Angew. Chem.*, 2018, 130, 12967. DOI: 10.1002/ange.201807642
11. M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, N. A. Bokach, and V. Y. Kukushkin. Four-Center Nodes: Supramolecular Synthons Based on Cyclic Halogen Bonding // *Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 13671. DOI: 10.1002/chem.201902264.
12. M. A. Kinzhalov and K. V. Luzyanin, Reactivity of acyclic diaminocarbene ligands // *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 399, 213014. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213014.
13. S. A. Katkova, A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, A. A. Zolotarev, V. P. Boyarskiy, and V. Y. Kukushkin. (Isocyano Group π -Hole)...[d - MII] Interactions of (Isocyanide)[MII] Complexes, in which Positively Charged Metal Centers (d8-M=Pt, Pd) Act as Nucleophiles // *Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 8590. DOI: 10.1002/chem.201901187.
14. A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, G. L. Starova, A. Y. Ivanov, and V. Y. Kukushkin. Halides Held by Bifurcated Chalcogen-Hydrogen Bonds. Effect of μ (S,N-H)Cl Contacts on Dimerization of Cl(carbene)PdII Species // *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 3420. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00190.
15. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, M. S. Avdontceva, and V. Y. Kukushkin. Ligation-Enhanced π -Hole... π

Interactions Involving Isocyanides: Effect of π -Hole $\cdots\pi$ Noncovalent Bonding on Conformational Stabilization of Acyclic Diaminocarbene Ligands // Inorg. Chem.. 2018, 57, 6722. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01027.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034)

5. занимаемая должность: доцент кафедры физической органической химии

Д.х.н., доцент
кафедры физической
органической химии
Института химии СПбГУ



М. А. Кинжалов



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Тимофеевой Владиславы Александровны
«Фосфин-стабилизированные плюмбилены: предшественники новых
фосфиниденов и плюмбилиумилиденовых катионов», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Применение металлокомплексного катализа в тонком органическом синтезе, в том числе на фармацевтических производствах, позволило в течении последних десятилетий кардинально расширить разнообразие синтезируемых молекул и значительно увеличить масштаб их производства. Однако, новые поколения востребованных искусственных молекул отличаются еще более сложным и изысканным строением, что отражается на сложности их синтеза. Поэтому, несмотря на достигнутые впечатляющие успехи в области гомогенного металлокомплексного катализа, актуальной является разработка новых типов эффективных катализаторов, в частности, на основе соединений ранее «мало популярных» р-элементов. В этом отношении перспективными соединениями для катализа могут стать низковалентные комплексные соединения свинца(II) – в таких соединениях на атоме свинца одновременно находится неподеленная пара электронов и вакантная р-орбиталь, т.е. они являются тяжелыми аналогами синглетных карбенов. В отсутствие дополнительных стабилизирующих эффектов соединения двухвалентного свинца высокореакционноспособные частицы, поэтому для того чтобы использовать их в качестве катализаторов, с одной стороны, необходимо их стабилизация, с другой стороны – такая стабилизация должна сохранять реакционную способность соединений двухвалентного свинца по отношению к субстратам в каталитических процессах. Исходя из этого, диссертационная работа Тимофеевой Владиславы Александровны, цель которой заключалась в синтезе и изучении плюмбиленов, является актуальным и перспективным исследованием, способствующим развитию органической и элементоорганической химии, а также разработке новых синтетических методологий в гомогенном катализе.

Объектами исследований в диссертационной работе Тимофеевой В. А. выступают плюмбилены, стабилизированные за счет хелатирования атома свинца(II) фосфиновым фрагментом; предмет исследований – их синтез, установление структуры, изучены реакции лигандного обмена и термического разложения, а также выявление каталитической активности в реакции гидроаминирования алкинов. На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и использованной методологии исследований считаю, что работа Тимофеевой Владиславы Александровны полностью

соответствует заявленной научной специальности 1.4.3 – Органическая химия химической отрасли науки.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы и обсуждения результатов, представленных в двух главах вместе с экспериментальной частью. Работа изложена на 166 страницах, содержит 37 рисунков и 127 схем. Список литературы включает 202 источника. Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования. представлены научная новизна, практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о публикациях и апробации работы на научных конференциях.

Масштабность диссертационной работы определяется типами исследованных превращений и полученных соединений. Автор не ограничивает себя каким-то одним структурным классом, в котором последовательно варьирует периферийные заместители. Наоборот, выбрав в качестве отправной точки хлорплюмбиден диссертантом произведена замена хлоридного лиганда на лиганды других типов, в том числе фосфакетены, фосфины, амины, аммиак, и исследовано влияние координационного окружения свинца на стабильность соответствующих комплексов и их реакционную способность в реакции с алкинами. Высокой оценки заслуживает профессионализм автора, требуемый при проведении нетривиальных синтезов в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Несмотря на то, что описание синтезов приведено строго, лаконично и со свойственной ученым скромностью, уверен, что получение каждого из описанных соединений в аналитически чистом виде представляло отдельную синтетическую задачу. Результаты диссертационного исследования подкреплены большим количеством данных рентгеноструктурного анализа. Результаты опубликованы в виде двух статей в ведущих международных общехимических журналах и апробированы в ходе выступлений на общенациональных и международных конференциях. Выводы проведенного исследования соответствуют полученным результатам. В целом, диссертационная работа и автореферат оформлены аккуратно, материал изложен последовательно, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

На мой взгляд, можно отметить ряд важных результатов диссертационной работы. Так, автором показано, что катионные комплексы свинца(II), полученные удалением хлоридного лиганда от исходных плюмбиденов, чрезвычайно электрофильны и могут быть стабилизированы путем координации различных нейтральных σ -донорных лигандов, таких как фосфины и амины. Диссертантом установлено что, образующиеся катионные комплексы вступают в реакцию с фенилацетиленом по механизму внедрения тройной связи в связь Pb–L. Отмечу, что перспективное практическое значение может иметь выявленная способность плюмбиденов, в которых лигандами выступают вторичные амины, катализировать реакцию гидроаминирования терминальных алкинов.

Интересным моментом рецензируемой работы вполне можно считать факт обнаружения диссертантом возможности термической трансформации комплексов с фосфакетеновым лигандом, а именно протекании реакции восстановительного элиминирования с образованием фосфанилиденфосфоранов и металлического свинца. Образующийся фосфанилиден- σ^4 -фосфоран обладает высокой реакционной способностью благодаря наличию высокополяризованного фосфа-илидным фрагмента и лабильной связи P-N, что подтверждено автором при изучении его (фосфанилиден- σ^4 -фосфорана) реакций с изоцианидами, арилсиланами и другими соединениями.

Вместе с тем при рассмотрении работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Из текста диссертации непонятно что происходит при добавлении фенилацетилена к комплексу **19b**-NH₃?

2. Замена хлоридного лиганда в соединении **1** на диизопропиламин с образованием комплекса **19**-NH/Pr₂ (тут и далее нумерация соединений приведена в соответствии с текстом автореферата) сопровождается небольшим увеличением $^1J_{P-Pd}$; замена хлоридного лиганда в родственном соединении **1b** на аммиак с образованием комплекса **19b**-NH₃ сопровождается значительным уменьшением $^1J_{P-Pd}$. С чем связано по мнению диссертанта различие в изменении $^1J_{P-Pd}$?

3. Обычно формулируется одна цель работы и обозначается ряд задач; из-за отсутствия сформированной единой цели теряется целостность восприятия работы.

4. Для простоты восприятия следовало бы одно и то же соединение изображать схожим образом на разных схемах – например, на схемах 1 и 2 автореферата комплекс **1** изображен по-разному. Не понятно стремление автора одни те же по своей природе связи обозначать разными символами: палочкой, стрелочкой или стрелочкой с двоеточием – помимо отсутствия смысловой нагрузки, разнообразие обозначения снижают скорость восприятия материала.

Заданные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общего хорошего впечатления от работы. В выполненных исследованиях автором использованы современные физико-химические методы исследования структуры синтезированных соединений, их динамических характеристик и реакционной способности. Надежность полученных данных и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Результаты выполненных автором исследований опубликованы в ведущих международных химических журналах, таких как *Chemistry—A European Journal* и *Inorganic Chemistry*, индексируемых международными базами данных *Web of Science* и *Scopus*. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Таким образом, представленная к защите диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а разработанные на основании выполненных исследований положения можно квалифицировать как научное достижение в области органической химии. 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 «Фосфин-стабилизированные плумбилены: предшественники новых фосфиниденов и плумбилиумиденовых катионов» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлениями Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г., № 748 от 2 августа 2016 г., № 650 от 29 мая 2017 г., № 1024 от 28 августа 2017 г., № 1 168 от 1 октября 2018 г., № 426 от 20 марта 2021 г. и № 539 от 11 сентября 2021 г., а ее автор Тимофеева Владислава Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Кинжалов Михаил Андреевич,
доктор химических наук (1.4.1. Неорганическая химия), доцент,
доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального 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
25.11.2022

М.А. Кинжалов



Линия подписи
М.А. Кинжалов
И.О. начальнича отдела
25.11.2022

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей