

## 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

Диссертационная работа М.А. Кинжалова относится к области металлоорганической и координационной химии. Она посвящена изучению комплексов поздних переходных металлов с изоцианидными и диаминокарбеновыми лигандами и включает данные о синтезе, строении, химических превращениях и свойствах титульных соединений. Стабильные *N*-гетероциклические карбены, являющиеся одними из наиболее сильных нейтральных доноров, способны эффективно стабилизировать электронно- и координационно-ненасыщенные соединения переходных металлов. Благодаря этому они активно используются для активации металлоцентров, которые, в свою очередь, способны активировать инертные субстраты. При этом, несмотря на изученность комплексов переходных металлов с *N*-гетероциклическими карбенами, некоторые задачи остаются нерешёнными. Это касается, например, разработки методов синтеза комплексов, в которых донорные и стерические свойства карбеновых лигандов варьируют в широком диапазоне и обеспечивают, таким образом разнообразие структур их металлокомплексов, а также химических и физических свойств. Это и обуславливает актуальность работы.

Научная новизна исследования определяется как отдельными результатами, так и их совокупностью. Среди них данные о новых изоцианидных комплексах поздних переходных металлов (Pd, Pt и Ir), являющихся удобными предшественниками диаминокарбеновых комплексов. В диссертации описано около 40 новых соединений этого класса. В кристаллах многих из синтезированных соединений образуют межмолекулярные галогенные связи. Научной новизной отличаются данные о присоединении NH-нуклеофилов к изоцианидным лигандам в упомянутых выше комплексах. В качестве нуклеофилов использованы аммиак, гидразины, гуанидины и фенилендиамины. На основе полученных экспериментальных данных сформулированы общие закономерности сочетания изоцианидных лигандов в комплексах поздних

переходных металлов с N,N'-полинуклеофилами. При выполнении диссертации впервые детально изучена структурно-химическая динамика ациклических диаминокарбеновых лигандов в комплексах поздних переходных металлов. Показано, что конформацию ациклических диаминокарбеновых лигандов в отсутствие стерических препятствий в комплексах переходных металлов можно задавать путём вовлечения атомов водорода диаминокарбенового фрагмента в образование водородных связей. Депротонирование диаминокарбеновых лигандов может вызывать последующие внутри- и межмолекулярные превращения, включая нуклеофильное присоединение, металлизирование, алкилирование и аннелирование. Комплексы переходных металлов с диаминокарбеновыми лигандами, не содержащими заместителей при одном из атомов азота, могут превращаться в изоцианидные или цианидные комплексы и соответствующий амин. Несомненной научной новизной характеризуется присоединение азид-аниона к изоцианидам в их комплексах с палладием(II) и золотом(III), формально, реализующееся как 1,3-диполярное циклоприсоединение. Генерированные таким способом C-тетразолатные лиганды могут быть превращены в 1,4-дизамещенные тетразол-5-илидены алкилированием. Отдельная глава (№ 6) диссертации посвящена (1) каталитической активности диаминокарбеновых комплексов в реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы; (2) применению титульных комплексов в инженерии кристаллов; (3) противоопухолевой активности диаминокарбеновых производных палладия и платины; а также (4) светоизлучающим свойствам комплексов иридия. Перечисленные в главе 6 данные составляют практическую ценность данной диссертации.

Личный вклад соискателя в работу, представленную в каждой из 25 статей, описан в последнем разделе диссертации наравне с указанием вклада других участников исследований. Это описание свидетельствует о том, что соискателем самостоятельно выполнена основная часть экспериментов, значительная часть – студентами под его руководством. Результаты работы опубликованы в российских и международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science. Уровень изданий высок, что говорит о высокой оценке со стороны международного профессионального сообщества. Ознакомление с текстом не

