

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертационную работу Кагилева Алексея Александровича  
«Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Химия комплексов металлов с пинцерными лигандами представляет собой одну из наиболее активно развивающихся областей физической химии. Пинцерные хелаторы позволяют тонко настраивать свойства комплексов, что особенно важно для каталитических применений. Особая роль в данных процессах отводится неинноцентным лигандам – так, благодаря им, удается стабилизировать металлы в необычном лигандном окружении или нетипичных степенях окисления. Более того, сама химическая природа лиганда оказывает существенное влияние на процесс. При всех преимуществах данных систем, их изучение весьма затруднено с точки зрения физической химии, что открывает большие перспективы для реализации исследований.

Диссертационное исследование Кагилева А.А. направлено на решение важнейших вопросов физической химии комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами. Так, автором поставлены весьма амбициозные задачи, включающие как разработку *in situ* спектроскопических методов анализа электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля, существенно обогащающих арсенал физической химии, так и использование разработанных методов в исследованиях реакционной способности данных соединений. Автор не останавливается лишь на теоретических изысканиях, и реализует исследования прикладных аспектов использования данных комплексов в реакциях каталитической гомогенной олигомеризации этилена, а также в медиаторных процессах электрохимического окисления. Стоит отметить, что несмотря на амбициозность и комплексность данных задач, автор успешно их решает.

Диссертация построена традиционным образом и содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, основную главу, представляющую описание результатов и их обсуждение, а также список литературных источников. Введение включает в себя обоснование тематики исследования, а также необходимые разделы, описывающие актуальность, научную новизну и практическую значимость исследования, а также формальные дескрипторы диссертационного исследования. Первая глава, представленная обзором литературных источников, посвящена химии пинцерных комплексов с отдельным фокусом на применение неинноцентных лигандов и их реакционной способности. Стоит отметить, что представленный анализ литературных источников отличается полнотой и глубиной анализа приведенной информации. Во второй главе автор приводит подробное описание экспериментальных методов и процедур, включая и подходы к подготовке реагентов, явно показывающих высокие навыки эксперимента диссертанта. В третьей главе обсуждаются результаты диссертационного исследования, включающие исследование редокс-свойств полученных комплексов методами *in situ* спектроскопических методов, а также каталитические свойства полученных систем.

В рамках диссертационной работы автором использовался широкий круг методов физической химии для исследования свойств комплексов, а также подходов к исследованию структуры, представляющих золотой стандарт для современной химии комплексных соединений (ЯМР, элементный анализ, монокристаллическая рентгеновская дифракция). Вообще, диссертационное исследование реализовано на крайне высоком методологическом уровне, что не вызывает сомнений в **достоверности полученных результатов**.

Диссертационное исследование отличается **высокой научной новизной**. Так, автором разработаны концептуально новые подходы к исследованию электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN и диариламида/бис(фосфиновых) PNP лигандов методами *in situ* спектроскопии, представляющими особый интерес для развития физической химии. Более того, полученные новые данные о реакционной

способности комплексов легли в основу фундаментально важных исследований механизмов процессов олигомеризации этилена и окисления моноэтаноламина. Исследования, проведенные теоретическими методами с использованием квантово-химических расчетов выявили новые закономерности структура-активность для пинцерных комплексов подгруппы никеля, что очевидно представляет высокую важность для развития физической химии.

**Практическая значимость** исследования определяется полученными знаниями об электронной структуре и реакционной способности комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN и диариламино/бис(фосфиновых) PNP лигандов, предопределяющими их использование в практически важных процессах химической технологии – олигомеризации этилена и медиаторного электроокисления моноэтаноламина.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, например в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Новосибирском институте органической химии СО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Оформление диссертационной работы в некоторых случаях выглядит несколько эклектично. Например, рисунок 3 (стр. 18 диссертации) содержит как русский, так и английский текст. Стоило бы остановиться на едином стиле с точки зрения языка. Формулы соединений часто имеют разный размер, что также несколько размывает взгляд читателя.

2. Некоторое неудобство для чтения доставляет отсутствие заглавий у разделов диссертации. Стоило бы их привести для удобства потенциальных читателей.
3. Рассматривались ли автором редокс-процессы для отдельно взятых лигандов? Так, согласно недавним исследованиям Schubert (Schubert et al., Chem. Eur. J. 2024, 30, e202302979) данные соединения способны легко вступать в электрохимические процессы. Весьма интересным бы было и сравнить поведение данных комплексов с родственным бензоксазол-содержащим лигандом.
4. На рисунках 26 и 36 диссертации приведены расчетные спектры поглощения комплексов. Для удобства восприятия и оценки адекватности расчетов стоило бы наложить их на реальные спектры. Каким образом проверялась адекватность расчетных методов для моделирования комплексов данного типа?
5. На странице 92 автор делает выводы о влиянии структуры на реакционную способность: «Это обусловлено дополнительной подвижностью  $BzTzPCN$  лиганда за счет «гибкого» оксо-мостика, а также более низкими донорными свойствами атома N на лиганде (pKa сопряженной кислоты 2.50 против 2.48 для тиазола и пиразола, соответственно) способствуют диссоциации N-бокового плеча и его вращению вокруг связи». Однако, можно ли считать разницу в 0.02 в значениях pKa как достаточной для проявления столь большого различия? Есть ли информация о свойствах пиразол-содержащего лиганда, содержащего гибкий мостик?
6. Реакция окисления комплекса элементарным иодом на схеме 21 вызывает вопросы о стехиометрии.
7. В разделе 3.5 автор описывает медиаторное окисление моноэтаноламина, что определенно является важным процессом для современной технологии. Однако, до чего окисляется моноэтаноламин в данной системе? И насколько данный процесс выигрывает по сравнению с известными процессами? Стоило также привести хотя бы

гипотетические причины изменений активности комплексов в данном превращении.

Прочие замечания:

На странице 52 автор приводит следующую информацию: « $CD_2Cl_2$  и ТГФ- $d_8$  (Aldrich) хранились над 4 Å молекулярными ситами и перед использованием дегазировались тремя циклами». Тремя циклами чего?

Стр. 56 диссертации: «эксперименты проводили в атмосфере инертного азота». Возникает ощущение, что азот бывает двух типов – инертный и не инертный.

Стр. 72 диссертации: «наблюдали новый спектр поглощения при 380 нм». Вряд ли можно наблюдать спектр поглощения при отдельно взятой длине волны.

Стр. 98 диссертации, подпись к рис. 35: «УФ-видимая спектроэлектрохимическая ячейка». Возникает ощущение, что данная ячейка прекрасно видима в УФ свете.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Кагилева Алексея Александровича «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным научным исследованием, в котором получены новые знания о электронной структуре, свойствах и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых международных журналах, отвечающих требованиям ВАК, и 4 тезиса докладов на российских и международных научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

## Заключение

В диссертационной работе Кагилева Алексея Александровича «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» решены важные задачи по исследованию электронной структуры, свойств и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами, а также их применению. Представленная работа по своей актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор Кагилев Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)913602

Email: [postnikov@tpu.ru](mailto:postnikov@tpu.ru)

05.02.2025



— Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ



— Новикова Валерия Дмитриевна