

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы исследования

Металлокомплексные соединения играют важную роль в различных сферах науки и промышленности благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применения. Они применяются для получения важных промышленных продуктов, в частности используются в качестве гомогенных катализаторов процессов полимеризации, гидрирования и окисления. Большой интерес к металлокомплексным соединениям подгруппы никеля с пинцерными лигандами обусловлен их высокой каталитической эффективностью в многочисленных процессах, таких как реакции C-C и C-гетероатом кросс-сочетания, полимеризации олефинов, гидросилилирования и других. Во многом благодаря химии металлокомплексных соединений, к началу 21-го века сформировался ряд методов тонкой органической химии, позволяющих с высокой хемо- и региоселективностью синтезировать важные классы органических соединений. В связи с этим, представленные в диссертации исследования по синтезу и изучению реакционной способности фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов переходных металлов представляет несомненную актуальность.

Общая структура и апробация работы

Рецензируемая работа изложена на 158 страницах, содержит 12 таблиц, 24 схемы и 45 рисунков. Список литературы включает 341 наименование. Работа опубликована в 6 научных статьях в высокорейтинговых международных журналах, доложена на 4 научных конференциях.

Литературный обзор

Приведенный в работе А.А. Кагилева литературный обзор (39 страниц, 280 литературных источников), посвящен электрохимическим свойствам пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе фосфор- и азотсодержащих лигандов, а также их каталитическим свойствам в реакциях кросс-сочетания, гидросилилирования, олигомеризации этилена, гидрирования, и окисления.

Научная новизна.

В ходе выполнения своего исследования А.А. Кагилев получил ценные научные результаты, которые можно условно отнести к двум научным направлениям:

1) Изучение пинцерных комплексов подгруппы никеля с инноцентными бензотиазольными PCN и диарилами до/бис(фосфиновыми) PNP лигандами: исследование структуры комплексов, спектроэлектрохимические свойства, каталитическая активность в процессе гомогенной олигомеризации этилена.

2) Исследование пинцерных комплексов подгруппы никеля с неинноцентными PNP лигандами: спектроэлектрохимические свойства, реакционная способность, каталитическая активность в процессе окисления этаноламина.

В первой части работы автором были получены и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные комплексы никеля $(^{BzTz}PCN)NiBr$ и $(^{BzTz}PCN)NiF$. Методом ЭПР-спектроскопии установлен характер частиц, образующихся из данных комплексов в результате электроокисления. В частности, обнаружено, что электроокисление пинцерного комплекса $(^{BzTz}PCN)NiF$ приводит к образованию бесфторидного окисленного комплекса Ni (III). С помощью УФ-спектроскопии исследована реакция пинцерных комплексов никеля $(^{BzTz}PCN)NiBr$, $(^{BzTz}PCN)NiF$, а также $(^{Pu}PCN)NiBr$, $(^{Pu}PCN)NiF$, с метилалюмоксаном, которая приводит к замене атома галогена в комплексах на метильную группу. Полученные «активированные» комплексы были апробированы в качестве катализаторов гомогенной олигомеризации этилена. Наибольшие показатели TOF (200.9×10^{-3}) продемонстрировал активированный метилалюмоксаном комплекс $(^{BzTz}PCN)NiBr$. На основе квантово-химических расчетов автором предложен механизм реакции.

Во второй части работы автором проведено комплексное исследование окислительно-восстановительного поведения диариламино/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины. Для определения природы образующихся в ходе электрохимического окисления пинцерных комплексов был использован *in situ* ЭПР-спектроскопический метод анализа. Полученные данные свидетельствуют об образовании радикальных комплексов с преимущественной локализацией неспаренного электрона на PNP лиганде. Образование именно N-центрированных радикальных комплексов также было подтверждено методом *in situ* УФ-видимой-спектроскопии. Показано, что реакция диариламино/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины с избытком йода приводит к образованию идентичных радикальных комплексов. Автором также продемонстрирована возможность демеаллирования диариламино/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины под действием УФ-облучения с образованием свободного аминильного радикала. Исследован процесс окисления этаноламина под действием электрического тока с использованием диариламино/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины в качестве медиаторов.

Предложен электрохимический метод получения гидридного комплекса палладия путем электровосстановления тетрафторбората палладия в присутствии PN(H)P лиганда. С помощью методов *in situ* УФ-видимой-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии установлено, что процесс электроокисления данного комплекса приводит к образованию аминил-радикального гидридного комплекса палладия.

Достоверность полученных результатов

Результаты рецензируемой работы сомнений не вызывают, поскольку получены на основе квалифицированного применения современных методов физико-химического исследования: циклическая вольтамперометрия, спектроскопии ЭПР, спектроскопии ЯМР, РСА, а также методов квантовой химии. Автором применены инновационные методы спектроскопии – совмещение ЦВА с ЭПР и ЦВА с УФ спектроскопией. Полученные результаты обсуждены с использованием новых данных современной химической литературы.

Практическая значимость

В диссертации предложены новые катализаторы процесса гомогенной олигомеризации этилена - несимметричные пинцерные комплексы никеля (II) с бензотиазольными PCN лигандами, что имеет несомненную практическую ценность.

Замечания

Работа А.А. Кагилева выполнена на высоком экспериментальном уровне, тщательно оформлена, изложена четко и аргументированно. Имеются вопросы, носящие дискуссионный характер:

Для лучшего представления материала было бы не лишним добавить вывод из проведенного анализа литературных источников.

Как осуществляли выделение и оценку выхода комплекса (PNP)PdH? Можно ли синтезировать аналогичный комплекс никеля?

Какие соображения привели автора к выбору структуры использованных лигандов?

На рисунке 23 не совсем ясно, что представляет собой комплекс 1 (б).

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов $6^{+}-7^{+}$ в присутствии избытка этаноламина наблюдаются дополнительные резонансы, которые автор охарактеризовал как сигналы «комплексов 6 и 7, не участвующих во внутримолекулярных взаимодействиях». Можно ли более подробно объяснить природу образования данных сигналов?

Какие продукты образуются в результате электрохимического окисления этаноламина с использованием диариламидо/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины в качестве медиаторов?

В автореферате и тексте диссертации имеется также ряд опечаток и неудачных выражений:

автореферат, стр. 15 «приводит к окислению в силу получения соединений»

автореферат, стр. 19 «Для изучения взаимодействия между полученным аминил-радикальными комплексами 5–7», должно быть « $5^{+}-7^{+}$ ».

Вывод 3 в автореферате содержит незаконченное предложение.

диссертация, стр. 12 «нейтральные двух электронодонорные группы»

диссертация, стр. 18 «для получения информации об образующихся форм»

диссертация, стр. 28 «методов чтобы»

диссертация, стр. 32 «пример взаимодействия 4-OMePh с $\text{PhB}(\text{OH})_2$ »

диссертация, стр. 36 «в процессе гидросилилирования Ph_2SiH с непредельными углеводородами»

Схема 5 в литературном обзоре содержит экзотическую стадию генерации арильного радикала из арил бороновой кислоты под действием K_3PO_4 .

диссертация, стр. 44 «реакции медиаторных процессов»

диссертация, схема 15, стрелка у альдегида в другую сторону

диссертация, стр. 53, 2.2.1 Синтез комплекса $(^{BzTr}\text{PCN})\text{NiBr}$ (1). Не приведена температура реакции.

диссертация, стр. 53, «131.9 (д, 3 Дж РС = 27.1 Гц, С Н Аг, С 6),»

диссертация, стр. 54, « $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ »

диссертация, стр. 80 «молекулой пропилена. α -олефин»

диссертация, стр. 92 «термодинамически реакционный путь более предпочтительно протекает»

Очевидно, что указанные вопросы не принципиальны и не могут повлиять на общую высокую оценку работы и тем более не ставят под сомнение ценность полученных в ней результатов.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы Кагилев Алексей Александрович провел фундаментальное исследование в области изучения реакционной способности и электрохимических свойств новых комплексов подгруппы никеля с пинцерными лигандами.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах Перечня ВАК и материалы докладов на 4 научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание работы.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы для применения в научных организациях, в которых изучаются методы получения и свойства металлокомплексных соединений: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИОрХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, РУДН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОНХ им. Н.С. Курнакова и др.

Диссертация на тему: «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор Кагилев Алексей Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
Старший научный сотрудник
Лаборатории химии промышленно
полезных продуктов №7
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук
кандидат химических наук
Специальность, по которой официальным
оппонентом защищена диссертация:
02.00.03 Органическая химия.
Контактные данные:
Тел.: +7-967-238-2449
E-mail: vil@ioc.ac.ru
Адрес официального места работы:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Виль Вера Андреевна
29 января 2025 г.

Подпись Виль В.А. удостоверен
д.х.н., Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук



Дильман А.Д.