

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской  
академии наук», академик

В.И. Бухтияров

«4» февраля 2025 г.



### Отзыв

ведущей организации на диссертацию Кагилева Алексея Александровича «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 диссертационной работы**

Современное направление металлоорганической химии нацелено на разработку новых каталитических систем и материалов с заранее заданными полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов приводит к значительным изменениям свойств металлокомплексов, включая их реакционную способность. Среди многочисленных полидентатных лигандов, созданных в последние десятилетия, особое значение приобретают лиганды пинцерного типа из-за их уникальных характеристик и способности регулировать электронные свойства образующихся комплексов. Такая настройка позволяет увеличить термодинамическую стабильность металлокомплексов и в некоторых случаях, стабилизировать необычные и неустойчивые степени окисления металлического центра. В этом контексте пинцерные комплексы на основе переходных металлов привлекают большое внимание ввиду уникальной электронной структуры соединения, а исследование спектроэлектрохимических свойств и

механизмов окислительно-восстановительных процессов несимметричных пинцерных комплексов, содержащих как N-, так и P-координационные центры, является актуальным направлением в координационной химии, так как понимание этих процессов может способствовать развитию методов прогнозирования каталитической активности таких комплексов, характеризующихся высокой реакционной способностью.

В свете вышесказанного, диссертационная работа Кагилева Алексея Александровича на тему «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля», без сомнения, направлена на решение актуальных задач как для фундаментальной, так и для прикладной химии. Основной целью диссертации является разработка электрохимических методов анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами по отношению к органическим субстратам.

**Научная новизна диссертационной работы Кагилева А.А.** заключается в использовании *in situ* спектроскопических методов анализа для исследования электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля, основанных на бензотиазольном PCN и диариламидо/бис(фосфиновом) PNP лигандах. Квантовохимические расчеты позволили изучить механизм активации пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда в процессе гомогенной олигомеризации этилена. Была выявлена связь между структурой этого комплекса и его каталитической активностью в процессе олигомеризации этилена. Кроме того, предложенный медиаторный процесс электрохимического окисления этаноламина пинцерными комплексами подгруппы никеля на основе диариламидо/бис(фосфинового) PNP лиганда был подтвержден с помощью *in situ* ЭПР-спектроскопического метода анализа.

Результаты работы вносят весомый вклад в понимание электронной структуры пинцерных комплексов на основе переходных металлов и возможность использовать данный тип соединений в гомогенных каталитических системах. Положения, выносимые на защиту, полностью согласуются с сформулированными задачами, содержанием диссертационной работы и публикациями.

### **Публикации**

Работа прошла тщательную апробацию, материалы работы были представлены на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Результаты работы отражены в шести публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и четырех тезисах докладов на международных конференциях.

## Структура и содержание работы

Работа изложена на 158 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Работа содержит 12 таблиц, 24 схемы и 45 рисунков. Библиографический список насчитывает 341 ссылку.

### Введение

Во введении автор приводит убедительное обоснование актуальности работы, постановки цели исследования, описываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

### Литературный обзор

В данном разделе автор приводит обширные данные по применению электрохимических и спектроэлектрохимических методов анализа для пинцерных комплексов. Приведены многочисленные примеры реакционной способности фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля. Литературный обзор построен логично, что дает понять и увидеть весь пласт знаний, на который опирался автор.

### Обсуждение результатов

В главе автором представлены собственные результаты, полученные при решении поставленных задач. Первым этапом представленной работы являлось получение новых несимметричных пинцерных комплексов никеля  $(^{BzTz}PCN)NiX$ , где  $^{BzTz}PCN = 2-(3-((дипрет-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол$ ,  $X = F, Br$  и исследование их структуры методами ЯМР-спектроскопии  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^{11}B$  и рентгеноструктурного анализа. В частности, автором было изучено электронное строение данных комплексов спектроэлектрохимическими методами анализа. Методом ЭПР-спектроэлектрoхимии установлено, что электроокисление пинцерного комплекса  $(^{BzTz}PCN)NiBr$  приводит к изменению геометрии структуры от плоскоквадратной до искаженного тетраэдра, когда для его фторидного аналога  $(^{BzTz}PCN)NiF$  электроокисление приводит к образованию бесфторидного окисленного комплекса  $Ni(III)$ . На основании полученных данных об электронном строении пинцерных комплексов никеля  $(^{BzTz}PCN)NiX$  была изучена реакционная способность данных соединений в процессе гомогенной олигомеризации этилена. В первую очередь был исследован механизм и определена каталитическая активная форма катализатора процесса гомогенной олигомеризации этилена. Установлено, что наличие «гибкого» оксо-мостика в структуре бензотиазольного комплекса обуславливает высокую каталитическую активность данных соединений ( $TOF \sim 2 \times 10^5$   $MOLE_{C_2H_4} \times MOLE_{Ni}^{-1} \times Ч^{-1}$ ).

Вторым этапом диссертационной работы являлось комплексное исследование окислительно-восстановительного поведения пинцерных комплексов подгруппы никеля (PNP)MX, где (PNP) = бис(2-(ди-изо-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид, X = Cl, H, M = Ni, Pd, Pt методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в сочетании с *in situ* ЭПР- и УФ-видимой спектроскопией. Было установлено, что электрохимическое окисление данных комплексов приводит к устойчивым катион аминил-радикальным видам исследуемых соединений, где неспаренный электрон преимущественно локализован на PNP лиганде. Автором был разработан метод демеаллирования радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля (PNP)MCl, основанный на фотоинициированном процессе элиминирования радикального PNP лиганда. Далее автором была изучена реакционная способность катион-радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе PNP лиганда. Методами ЭПР-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии исследован медиаторный процесс окисления этаноламина данными соединениями и экспериментально установлено, что окисление этаноламина является результатом его взаимодействия с электрохимически генерируемыми радикальными пинцерными комплексами (PNP)MCl<sup>+</sup>, где наибольшую активность проявляет пинцерный комплекс палладия (PNP)PdCl.

### **Экспериментальная часть**

Данная глава содержит информацию о методике синтеза пинцерных комплексов, описаны использованные электрохимические и спектроскопические методы анализа, а также базисы квантовохимических расчетов, описаны каталитические испытания и условия проведения эксперимента. Экспериментальная часть работы тщательно описана, что позволяет другим исследователям воспроизводить полученные результаты.

### **Выводы**

В разделе «Заключение» представлены результаты исследования, проведенного в рамках диссертационной работы, которые в полной мере отражают достигнутые цели и задачи исследования. Выводы изложены последовательно и логично. Надежность полученных данных подтверждается современными физико-химическими методами анализа с тандемным использованием квантовохимических расчетов. Все полученные результаты не вызывают сомнений, что обеспечивает высокую степень достоверности сформулированных выводов.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание диссертации.

### **Рекомендации по применению результатов диссертации**

Системы, исследованные в диссертационной работе, могут быть использованы в качестве медиаторов в каталитических процессах, таких как окисление органических

спиртов, восстановление углекислого газа, окисление этаноламина до востребованных в промышленности органических и неорганических продуктов.

### **Вопросы и замечания**

Диссертационная работа Кагилева А.А. написана хорошим языком, логично построена, в ней четко аргументированы необходимость и последовательность всех этапов выполнения исследований. Однако при прочтении текста возникло несколько вопросов и замечаний:

- 1) Из литературного обзора не ясно, какими именно экспериментальными методами можно отличить друг от друга редокс-активные и редокс-неинноцентные лиганды.
- 2) Отсутствуют какие-либо выводы по итогам литературного обзора, обосновывающие постановку цели и соответствующих задач исследования.
- 3) В экспериментальной части отсутствует описание степени чистоты используемых реагентов, уравнения химических реакций, протекающих в процессе синтеза комплексных соединений (которые позже обсуждаются в разделе 3.1). При какой температуре перемешивали реакционную смесь для синтеза комплекса (1) в течение 24 ч? По каким методикам синтезировали комплексы (3) – (4)?
- 4) На стр. 66 соискатель пишет, что «Адсорбционная природа пика  $A_1$  хорошо видна при увеличении скорости развертки потенциалов». Что подразумевается под адсорбционной природой пика и какова ее взаимосвязь со скоростью развертки потенциалов?
- 5) Какие критерии использовали для установления обратимости, квазиобратимости и необратимости пиков, регистрируемых на кривых ЦВА? Каким процессам соответствуют пики  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ , показанные на рисунке 31?
- 6) На стр. 77, 102, 103 описываются результаты экспериментов, но отсутствуют обсуждаемые первичные экспериментальные данные.
- 7) В главе 3.2 представлены результаты по изучению электронной структуры фторидного и бромидного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда. Можно ли исходя из полученных результатов сказать, какой комплекс будет более активным в процессе гомогенной олигомеризации этилена?
- 8) В главе 3.5 описаны медиаторные процессы окисления этаноламина пинцерными комплексами никеля, палладия и платины на основе диариламино/бис(фосфиновом) PNP лиганда. Какие продукты могут образовываться в ходе данного процесса?

9) В работе встречаются опечатки и пунктуационные ошибки, присутствуют мелкие недочеты и небрежности:

- Подпись к рисунку 10 гласит: «Спиновая плотность для восстановленных комплексов рутения». Однако на рисунке приведены только формулы комплексов.
- На стр. 46 в пояснениях к формуле (1) отсутствует расшифровка обозначений  $i_{cat}$ ,  $i_p$ .
- Таблица 1 приведена на стр. 59, а ссылка в тексте работы на таблицу дана только на стр. 63.
- Непонятно, что обозначает «осс.» в Таблице 6?

### **Заключение по работе**

Сделанные замечания не снижают положительное впечатление от диссертационной работы и не ставят под сомнение ценность полученных в ней результатов. Диссертационная работа Кагилева Алексея Александровича на тему «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» является завершённой научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к работам на соискание учёной степени кандидата химических наук «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 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.

Диссертационная работа Кагилева Алексея Александровича «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» обсуждена и утверждена на семинаре Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (протокол 1/1 от 22.01.2025).

Отзыв подготовлен заведующим Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» доктором химических наук Снытниковым Павлом Валерьевичем и научным сотрудником Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук» кандидатом химических наук Куренковой Анной Юрьевной.

Доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),  
Заведующий Отдела гетерогенного катализа  
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН» (ИК СО РАН)  
**Снытников Павел Валерьевич**

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.  
Телефон: +7(383)330-61-87  
Электронная почта: pvsnyt@catalysis.ru


Кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),  
Научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа  
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН» (ИК СО РАН)  
**Куренкова Анна Юрьевна**

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.  
Телефон: +7(383)326-95-54  
Электронная почта: kurenkova@catalysis.ru

24.01.2025

Подпись П.В. Снытникова и А.Ю. Куренковой удостоверяю  
Ученый секретарь ИК СО РАН,

к.х.н.

 / Ю.В. Дубинин/