

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Кагилева А.А. посвящена разработке электрохимических методов анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с пинцерными лигандами. Понимание окислительно-восстановительных процессов в таких комплексах позволяет прогнозировать их каталитическую активность и открывает новые возможности для разработки катализаторов с заданными свойствами. Исследуемые объекты могут быть использованы в востребованных промышленностью процессах гомогенной олигомеризации этилена и электрохимического окисления этаноламина. Таким образом работа является актуальной и несет очевидную теоретическую и практическую значимость.

В работе автор использует комбинированные спектроскопические методы: ЦВА / ЭПР и ЦВА / электронная спектроскопия поглощения. С помощью данных методов изучено поведение двух групп соединений: комплексов никеля с пинцерными лигандами на основе бензотиазола и пиразола (PCN), и комплексов никеля, платины и палладия с фосфорно-азотным пинцерным лигандом (PNP). Комплексы первой группы в условиях ЦВА претерпевают окисление с изменением степени окисления никеля II / III. Изменение степени окисления подтверждается с помощью спектров ЭПР. Далее показано, что исследуемые комплексы могут быть активированы метилалюмоксаном и в активированном виде катализируют олигомеризацию этилена. Показано, что комплекс на основе бензотиазольного лиганда проявляет значительно большую каталитическую активность по сравнению с комплексом на основе пиразольного лиганда. Наблюдаемое различие автор объясняет разницей в термодинамических параметрах процесса, вычисленных с помощью расчетных методов. Комплексы второй группы ведут себя иначе: в данном случае не меняется степень окисления металла, а лиганд является неиноцентным и окисляется в аминильную радикальную форму. Образование радикальной формы подтверждается спектроскопией ЭПР и сопровождается изменением спектра поглощения. Показано, что PNP-комплексы могут быть окислены молекулярным иодом. Облучение комплексов на длине волны 355 нм приводит к высвобождению аминильного радикала, что сопровождается изменением спектра ЭПР. Разработан метод электрохимического синтеза гидридного комплекса палладия с PNP лигандом. Показано, что катион-радикальные формы комплексов с PNP лигандом способны окислять этаноламин, и в электрохимических условиях нейтральные комплексы служат медиаторами (электрокатализаторами) окисления.

В целом работа выполнена на высоком современном уровне. Автором проделана обширная экспериментальная и аналитическая работа, требующая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки и владение современными физико-химическими методами анализа. Сделанные выводы сомнения не вызывают. Результаты работы

опубликованы в 6 статьях в рецензируемых международных журналах, а также прошли достойную апробацию в виде четырех докладов на российских конференциях.

При общем положительном впечатлении от прочтения автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Из текста автореферата не ясно, на основании чего автор предположил образование «бесфторидного» комплекса Ni(III). Аналогично, не ясно на основании чего предположено образование димерных частиц (биядерных комплексов?) при окислении комплекса 2. Каким строением могут обладать эти частицы?
- 2) На стр. 15 автореферата говорится, что комплексы 5-7 подвергались окислению молекулярным йодом и методом ЭПР удалось подтвердить образование их катион-радикалов. Предпринимались ли автором попытки выделения и структурная характеристика получаемых аминил-радикальных комплексов?
- 3) На странице 14 указано, что образование катион-радикальных форм «также подтверждено» с помощью электронной спектроскопии поглощения. По-видимому, здесь следует говорить о том, что электрохимически генерируемые формы охарактеризованы этим методом. Доказательством в данном случае служило бы выделение катион-радикалов в виде солей (см. предыдущий вопрос) и сравнение спектров поглощения электрохимически генерированных катион-радикальных форм со спектрами аутентичных структурно охарактеризованных образцов катион-радикальных солей, полученных при химическом окислении.
- 4) Пункт 4 заключения представляет собой незавершенное предложение, хотя в тексте диссертации вывод сформулирован корректно.
- 5) Текст содержит значительное количество неточных формулировок и жаргонизмов. Например, «комплексы... имеют морфологию в анодной области потенциалов», «уменьшение спектра», «УФ-видимой спектроэлектрохимической ячейке» и т.д.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Алексей Александрович Кагилев является сформировавшимся специалистом в области физической химии, а диссертационная работа по объему проведенных исследований, их научной новизне, теоретической и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Таким образом Алексей Александрович Кагилев заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Семенов Николай Андреевич

Кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия
Заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической

химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Почтовый адрес:

630090 г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д.9

Телефон: +7 (383) 330-96-64

Email: klaus@nioch.nsc.ru

Радюш Екатерина Алексеевна

Кандидат химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия
Научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Почтовый адрес:

630090 г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д.9

Телефон: +7 (383) 330-96-64

Email: iokimaru@nioch.nsc.ru

21 февраля 2025 г.

Подпись Н.А. Семенова и Е.А. Радюш заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

Кандидат химических наук

Бредихин Роман Андреевич