

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр

Российской академии наук»

д.ф.-м.н., член-корр. РАН

А.А. Калачев

«20» ноября 2024 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Кагилева Алексея Александровича «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ), а также в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

Кагилев Алексей Александрович в 2020 году окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности/направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2024 г. Кагилев А.А. окончил очную аспирантуру Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

С 2016 года Кагилев А.А. был трудоустроен на должность лаборанта научно-исследовательской лаборатории “Промышленный катализ” Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ. С 2020 года продолжил научную деятельность в должности старшего лаборанта в лаборатории металлоорганических и координационных соединений в ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. С 2022 года по настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории металлоорганических и координационных соединений в ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. С 2022 по 2024 года вел педагогическую деятельность на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ на должности ассистента.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, главный научный сотрудник кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Яхваров Дмитрий Григорьевич.

Диссертация Кагилева А.А. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (№ 5 от 22.10.2024 г.). На заседании присутствовало 40 чел., в т.ч. члены диссертационного совета 24.1.225.01 и Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН: д.х.н., чл.-корр. РАН Карасик А.А.; д.х.н. Латыпов Ш.К.; д.х.н., доцент Мусина Э.И.; д.х.н. Губайдуллин А.Т.; д.х.н., доцент, профессор РАН Яхваров Д.Г.; д.х.н., доцент Мустафина А.Р.; д.х.н. Хаматгалимов А.Р.; к.х.н. Торопчина А.В., к.х.н. Лодочникова О.А., к.х.н. Бабаев В.М., к.х.н. Гафуров З.Н.

В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

1. **д.х.н. Мустафина А.Р.:** Вы процесс фотоинициации проводите на окисленном комплексе? Длина волны 355 нм соотносится с теми спектрами, которые вы показали на предыдущих слайдах? Как выбирали соответствующую длину волны? Что такое “активатор” и роль его в химическом процессе?

2. **к.х.н. Заиров Р.Р.:** Для чего нужен вспомогательный лиганд? Вы вводите разные галогены в комплексах и ожидаете увидеть разные свойства данных систем? Исследовали ли комплексы с йодидным галогеном? Чем отличаются пинцерные комплексы от хелатных комплексов? Использовали ли метод масс-спектрометрии в представленных исследованиях?

3. **к.х.н. Вандюков А.Е.:** Где были получены исходные соединения?

4. **д.х.н. Мусина Э.И.:** Объясните выбор бензотиазольных лигандов. Что будет если поменять серу на азот или кислородный мостиковый фрагмент поменять на CH_2 -группу, и известны ли они в литературе? Как вы доказываете наличие двух фторидных комплексов на основе бензотиазольного лиганда, полученных в ходе электрохимического окисления, и как описан данный процесс в литературе? Использовали ли метод ЯМР-спектроскопии для пинцерных комплексов никеля, платины и палладия на основе PNP лиганда?

5. **д.х.н. Латыпов Ш.К.:** Есть ли какая-либо зависимость от металла в пинцерных комплексах с PNP лигандом? Вы провели активацию только одного пинцерного комплекса на основе бензотиазольного лиганда, можно ли это сделать для платины и палладия с различными галогенидами? Для комплекса 5-7 хотели обнаружить какую-либо разность в зависимости от металла, почему не сделали для комплексов 1-2? На слайде 33 у вас фосфорный или протонный спектр? Когда вы пишете “теоретический” на ЭПР-спектрах подразумеваете “симулированный”?

6. **д.х.н. Янилкин В.В.:** ЭПР исследования проводил Морозов В.И., а какая ваша роль была при этом? В названии есть слово “радикальные”, какой именно радикал вы имеете в виду? Наличие металла увеличивает стабилизацию аминильного радикала или уменьшает его? Увеличение количества этаноламина в растворе с комплексом должно приводить к уменьшению катодного пика на ЦВА-кривых?

7. **д.х.н. Губайдуллин А.Т.:** В выводах написано, что разработан метод и только один из них новый, а остальные модификации известны или они новые?

На все поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил к.х.н., Хризанфоров М.Н. Рецензия положительная.

Диссертационная работа Кагилева А.А. на тему «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» представляет собой всестороннее исследование в одной из актуальных и активно развивающихся областей современной металлоорганической и физической химии. Выполненная работа заслуживает высокой оценки не только благодаря новизне полученных результатов, но и высокому уровню выполненных экспериментов, тщательно продуманной методологии, а также вкладу в фундаментальные и прикладные аспекты исследования каталитических систем.

Исследование пинцерных комплексов, содержащих фосфор и азот, на основе никеля направлено на создание новых каталитических систем, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Разработка таких систем крайне важна, так как они находят применение в промышленности и экологически чистых технологиях. В диссертационной работе автор исследует вопросы, связанные с реакционной способностью металлокомплексных соединений, что открывает возможности для создания новых катализаторов.

Научная новизна работы заключается в разработке «*in situ*» спектроскопических методов анализа фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля. Автор впервые описал электронную структуру данных комплексов с использованием этих методов и предложил механизм каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена. Важно отметить, что такие систематические исследования электрохимических свойств комплексов никеля являются редкостью в литературе, что делает результаты диссертации особенно ценными.

Работа демонстрирует высокую теоретическую значимость, так как автор не только исследует электрохимические свойства пинцерных комплексов, но и анализирует их структуру и механизмы каталитических процессов с использованием квантовохимических расчетов. Вообще в диссертационной работе значительное

внимание уделено исследованиям с использованием ЭПР-спектроскопии и квантовохимического моделирования, что подчеркивает высокий научный уровень и актуальность работы. Однако из текста недостаточно ясно, кем именно были проведены эти эксперименты — диссертантом лично или под руководством научного коллектива. Важно было бы четко обозначить вклад диссертанта в данные исследования, в частности, какую часть работы он выполнил самостоятельно: проводил ли он анализ спектров, занимался ли обработкой данных квантовохимического моделирования, а также, насколько активно он участвовал в интерпретации полученных результатов. Уточнение роли автора в экспериментальной и расчетной частях работы позволило бы лучше оценить его квалификацию и самостоятельность в проведении научных исследований.

Одним из сильнейших аспектов работы является качественно проработанная методология. Автор продемонстрировал высокий уровень владения современными физико-химическими методами исследования, включая спектроэлектрохимический анализ, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрию и ЯМР-спектроскопию. Тщательно выполненные эксперименты и точность обработки полученных данных свидетельствуют о высоком уровне подготовки диссертанта. Интересен и выбор спектроэлектрохимических методов, которые позволили исследовать электронную структуру пинцерных комплексов и определить их реакционную способность. Это позволяет не только получить новые научные данные, но и прогнозировать поведение этих комплексов в дальнейших каталитических исследованиях.

Диссертация обладает четкой и логичной структурой. Каждая глава работы органично переходит в следующую, обеспечивая последовательное раскрытие научной проблемы. Литературный обзор охватывает современные исследования в области металлоорганической химии и четко обосновывает выбор направлений исследования. Экспериментальная часть работы тщательно описана, что позволяет другим исследователям воспроизводить полученные результаты.

Особого внимания заслуживает обсуждение результатов, в котором автор демонстрирует умение анализировать полученные данные и сравнивать их с результатами других ученых. Полученные автором данные о взаимодействии пинцерных комплексов с органическими субстратами имеют важное значение для прогнозирования каталитических свойств этих соединений и расширения их

применения в химической промышленности. Автор показал высокий уровень научной активности. По результатам работы опубликовано 6 статей в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень ВАК, и представлено 3 доклада на международных и всероссийских конференциях. Это подтверждает высокое качество исследований.

В целом, автором проделана большая работа, включая значительный объем экспериментальных исследований. Диссертационная работа написана на 164 страницах, включает введение, три главы с литературным обзором, экспериментальной частью и обсуждением результатов, заключение, список сокращений, 12 таблиц, 45 рисунков, а также список литературы, содержащий 341 ссылку на источники и публикации автора по теме диссертации.

Диссертационная работа Кагилева Алексея Александровича полностью соответствует направлениям исследований, предусмотренным шифром научной специальности 1.4.4. Физическая химия. В рамках работы были решены задачи, связанные с экспериментально-теоретическим определением энергетических и структурно-динамических параметров строения фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов никеля, а также исследованием их реакционной способности и каталитической активности, что соответствует направлениям 1, 5, и 9 данной специальности. Используемые методы спектроскопии электрохимии и квантовохимических расчетов также полностью укладываются в задачи, указанные в направлениях 10 и 11, где особое внимание уделяется компьютерному моделированию и анализу электронной структуры молекул. А.А. Кагилев заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

С поддержкой работы выступили: д.х.н., доцент Мусина Э.И.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение.**

Актуальность работы. 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.

Спектроэлектрохимия является важным методом исследования, особенно ценным для установления структуры и свойств металлоорганических и координационных соединений. Данный метод особенно эффективен в анализе электронной структуры, поскольку большинство металлокомплексных соединений подвержены электрохимическим окислительным или восстановительным процессам, воздействующим как на металлический центр, так и на его лигандное окружение. Широкий спектр доступных спектроскопических методов, таких как УФ, ЭПР и другие, играют значительную роль в анализе координационных соединений. Изменение степени окисления металлического центра (или изменение электронной структуры лиганда) влияет на реакционную способность комплекса в целом. Таким образом, изменения спектральных данных, происходящие в ходе электрохимического процесса, позволяют идентифицировать и охарактеризовать высокореакционноспособные электрохимически генерируемые частицы, что важно для выяснения механизмов реакции и прогнозирования каталитических процессов с органическими и неорганическими субстратами. Применение *in situ* спектроэлектрохимических методов анализа в металлоорганической и координационной химии, подкрепленное DFT расчетами, позволило выяснить механизм и структуру важных промежуточных продуктов в различных каталитических превращениях.

Пинцерные комплексы подгруппы никеля с несимметричными металлоцентрированными системами зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы в многочисленных каталитических процессах, в таких как реакции кросс-сочетания, полимеризации олефинов, гидросилилировании и других. Высокая каталитическая активность данных комплексов обусловлена разным транс-эффектом донорных групп, что приводит к образованию вакантного координационного места при атоме металла. 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. Понимание этих процессов может способствовать развитию методов прогнозирования каталитической активности таких комплексов, характеризующихся высокой реакционной способностью.

Новизна полученных результатов:

- Впервые *in situ* спектроскопическими методами анализа охарактеризована электронная структура радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламино/бис(фосфинового) PNP лигандов;
- Квантовохимическими расчётами был исследован механизм активации пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда в процессе гомогенной олигомеризации этилена;
- Разработан метод демеаллирования радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда;
- Установлена взаимосвязь между структурой пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда и его каталитической активностью в процессе гомогенной олигомеризации этилена;
- Предложен и *in situ* ЭПР-спектроскопическим методом анализа подтвержден медиаторный процесс электрохимического окисления этаноламина пинцерными комплексами подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда.

Теоретическая и практическая значимость:

Полученные результаты данной работы по исследованию электронной структуры фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля *in situ* спектроскопическими методами анализа и квантовохимическими расчетами позволяют предсказывать реакционную способность по отношению к органическим субстратам. Предложенный механизм каталитического процесса гомогенной олигомеризации этилена несимметричными пинцерными комплексами никеля (II) на основе бензотиазольного (PCN) лиганда позволяет детально рассмотреть все возможные пути протекания исследуемого процесса. Использование пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе симметричного (PNP) лиганда в качестве катализаторов медиаторного процесса электрохимического окисления этаноламина открывает альтернативные пути синтеза и модификации широкого спектра ценных азотсодержащих органических соединений.

Ценность научных работ соискателя. Полученные *in situ* спектроскопические данные для радикальных пинцерных комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламино/бис(фосфинового) PNP лигандов дают информацию о возможной реакционной способности исследуемых соединений по отношению к органическим субстратам. Разработанный фотоинициированный процесс демеаллирования радикальных пинцерных комплексов Ni, Pd, Pt на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда позволил получить реакционноспособные аминил радикальные органические соединения. На примере пинцерных комплексов никеля ($BzTzPCN$)NiBr и ($BzTzPCN$)NiF 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. Методами ЭПР-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии исследован медиаторный процесс окисления этаноламина пинцерными комплексами металлов подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP лиганда. Экспериментально установлено, что окисление этаноламина является результатом его взаимодействия с электрохимически генерируемыми радикальными катионными пинцерными комплексами, где наибольшую активность проявляет пинцерный комплекс палладия. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля на основе диариламино/бис(фосфинового) PNP в качестве электрокатализаторов медиаторных процессов с органическими субстратами.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнена работа, связанная с экспериментальной частью, с обработкой и анализом данных физико-химических методов исследования. По итогу проделанной работы соискателем сформулированы основные положения и выводы, выносимые на защиту. Диссертант принимал участие в подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

Степень достоверности результатов. Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физических и физико-химических методов анализа.

Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:

1. **Kagilev, A.A.** Electrochemical generation and *in situ* EPR- and UV-vis-observation of aminyl-radical diarylamido/bis(phosphine) pincer complexes of Ni, Pd and Pt / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, A.O. Kantyukov, R.B. Zaripov, E.M. Zueva, I.K. Mikhailov, A.B. Dobrynin, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N.V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // J. Electroanal. Chem. – 2024. – Vol. 956. – Art. 118084.

2. **Kagilev, A.A.** The power of *in situ* spectroelectrochemistry for redox study of organometallic and coordination compounds / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, D.G. Yakhvarov // J. Solid State Electrochem. – 2024. – Vol. 28. – № 3. – P. 897-910.

3. Mikhailov, I.K. Electrocatalytic radical degradation of 2-aminoethanol by nickel, palladium and platinum complexes bearing non-innocent diarylamido/bis(phosphine) pincer ligand / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, **A.A. Kagilev**, I.F. Sakhapov, V.I. Morozov, G.R. Ganeev, K.R. Khayarov, V.A. Kulikova, V.A. Kirkina, E.I. Gutsul, E.S. Shubina, N.V. Belkova, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Appl. Magn. Reson. – 2024. – Vol. 55.– P. 1-11.

4. Gafurov, Z.N. Electrochemical methods for synthesis and *in situ* generation of organometallic compounds / Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, **A.A. Kagilev**, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Coord. Chem. Rev. – 2021. – Vol. 60. – № 2 – P. 129-134.

5. Gafurov, Z.N. Benzothiazole-vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel (II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization / Z.N. Gafurov, E.M. Zueva, G.E. Bekmukhamedov, **A.A. Kagilev**, A.O. Kantyukov, I.K. Mikhailov, K.R. Khayarov, M.M. Petrova, A.P. Dovzhenko, A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // J. Organomet. Chem. – 2021. – Vol. 949. – Art. 121951.

6. Luconi, L. Unsymmetrical nickel (PCN) pincer complexes with a benzothiazole side-arm: Synthesis, characterization and electrochemical properties / L. Luconi, G. Tuci, Z.N. Gafurov, G. Mercuri, **A.A. Kagilev**, C. Pettinari, V.I. Morozov, D.G. Yakhvarov, A. Rossin, G. Giambastiani // Inorg. Chim. Acta. – 2021. – Vol. 517. – Art. 120182.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2024, г. Москва), III Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические

радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (2023, г. Москва), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg (2021, г. Санкт-Петербург), Кластерной конференции по элементоорганической и супрамолекулярной химии "Научные стратегии будущего" (2024, г. Казань).

Соответствие специальности. Диссертационная работа Кагилева А.А. соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении».

Соответствие п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней». Диссертация Кагилева А.А. удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и может быть представлена в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Расширенный научный семинар «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Кагилева А.А. «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля»

полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Расширенный научный семинар «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (протокол № 5 от 22.10.2024) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Кагилева А.А. «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля». Присутствовали: 40 чел. Итоги голосования: «за» – 40, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 10 от 6.11.2024). Из 27 членов списочного состава Ученого совета присутствовало 24 человека. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 24, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН, профессор

 А.А. Карасик

Председатель научного семинара
«Физическая и супрамолекулярная химия,
кристаллохимия и спектроскопия»,
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук, профессор

 И.А. Литвинов

Ученый секретарь
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
кандидат химических наук


А.В. Торопчина