

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной деятельности
ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский)
федеральный университет», доктор
физико-математических наук,
профессор

« 01 » _____ 2024 г.
Татарский Д.А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

г. Казань

« 04 » _____ 10 _____ 2024 г.

Диссертация «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» выполнена Кагилевым Алексеем Александровичем на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В период подготовки диссертации соискатель ученой степени кандидата химических наук Кагилев Алексей Александрович работал в Химическом институте им. А. М. Бутлерова в должности лаборанта научно-исследовательской лаборатории «Промышленный катализ», с 2022 года являлся ассистентом на кафедре физической химии.

В 2020 г. окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Кагилев Алексей Александрович в 2024 г. окончил очную аспирантуру Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ Минобрнауки РФ.

Кандидатские экзамены сданы: справка о сдаче кандидатских экзаменов 0.1.1.95-20/135/24 от 27.09.24.

Научный руководитель: Яхваров Дмитрий Григорьевич, главный научный сотрудник, д.н. (профессор) кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ. По итогам рассмотрения диссертации принято следующее **заключение**:

Цель и актуальность диссертации.

Основными целями работы являются разработка электрохимических методов анализа электронной структуры и реакционной способности комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами по отношению к органическим субстратам.

Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации. Автором 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 проведенных соискателем исследований. Достоверность результатов подтверждается использованием современных экспериментальных физико-химических и вычислительных методов исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных и расчетных данных, а также публикацией результатов работы в рецензируемых журналах высокого уровня (журналы Q1, Q2).

Новизна работы заключается в *in situ* спектроскопическом методе анализа электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламидо/бис(фосфинового) PNP лигандов. Методом квантово-химических расчетов был исследован механизм активации пинцерного комплекса никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда в процессе гомогенной олигомеризации этилена. 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 диариламидо/бис(фосфинового) PNP лиганда.

Практическая значимость результатов работы состоит в исследовании электронной структуры фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля *in situ* спектроскопическими методами анализа и квантовохимическими расчетами, которые позволяют предсказывать реакционную способность с органическими субстратами. 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 медиаторов в электрохимическом окислении этаноламина открывает альтернативные пути для синтеза и модификации широкого спектра ценных химических соединений, включая фармацевтические и агрохимические препараты.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что разработанные тандемные *in situ* спектроскопические методы анализа для радикальных фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля позволяют предсказывать их реакционную способность с органическими субстратами, и использовать полученные комплексы в качестве гомогенных катализаторов процесса олигомеризации этилена.

Основные результаты достаточно полно изложены в следующих работах соискателя:

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. Sakharov, 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. — V. 956. — 118084.

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. — V. 28. — № 3. — 897-910.

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.

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. — V. 60. — № 2 — P. 129-134.

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. — V. 949. — 121951.

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. — V. 517. — 120182.

Также опубликованы тезисы 3 конференций.

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

Научная специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Кагилев А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по ряду пунктов: 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», 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», 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции».

С рецензией на работу выступил с.н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, к.х.н. Богданов А.В.

Пинцерные комплексы с неинноцентными лигандами на основе переходных металлов привлекают внимание ввиду уникальных окислительно-восстановительных свойств, что позволяет использовать данные системы в качестве гомогенных катализаторов олигомеризации этилена, а также в качестве медиаторов окислительных процессов. Поэтому исследование электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля *in situ* спектроскопическими методами анализа и изучение реакционной способности с органическими субстратами является **актуальной практической** задачей.

Решению этой проблемы посвящена диссертационная работа Кагилева Алексея Александровича, которая состоит из введения, где в полном объеме раскрывается актуальность, цель, практическая значимость, а также научная новизна проделанной работы. В литературном обзоре автор приводит обширные данные по применению электрохимических и спектроскопических 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. В обсуждении результатов Кагилев А.А.

представил две части исследований, где в первой приведены разработки *in situ* спектроскопических свойств инноцентных пинцерных комплексов никеля, а также каталитической активности с дополнительными исследованиями процесса активации в присутствии метилалюмоксана. Во второй части автор обсуждает спектроскопические исследования неинноцентных систем на основе фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля и медиаторное электроокисление этаноламина. Выводы проведенных исследований основаны на широком экспериментальном материале и являются обоснованными и достоверными.

Научная новизна:

Впервые были получены и охарактеризованы пинцерные комплексы никеля (II) на основе бензотиазольного PCN лиганда. С использованием квантово-химических расчетов предложен механизм каталитического гомогенного процесса олигомеризации этилена, а также установлена взаимосвязь структуры и каталитической активности бензотиазольных комплексов.

Использование электрохимического и спектроскопического метода анализа электронной структуры окисленных пинцерных комплексов никеля, палладия и платины на основе неинноцентных лигандов позволило установить аминил-радикальный характер окисленных форм исследуемых соединений.

Впервые исследовано фотофизическое поведение электрохимически окисленных пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе PNP лиганда.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждена применением широкого спектра методов: электрохимическими, в том числе спектроскопическими в комбинации с квантовохимическими расчетами; ЯМР-спектроскопией ^{31}P , ^1H и ^{13}C ; масс-спектрометрией; элементным и рентгеноструктурным анализом.

Замечания:

Имеются опечатки в тексте и не единое оформление осей на рисунках, где приведены ЦВА- и ЭПР-кривые.

На стр. 4 автореферата автор указывает «... настоящая работа посвящена разработке *in situ* спектроскопических методов анализа ...», однако ни в цели исследования, ни в поставленных задачах о разработке *in situ* спектроскопических методов анализа не сказано.

Цели и задачи исследования, приведенные в автореферате, являются разными.

На защиту выносятся положение «Разработка *in situ* спектроскопического метода анализа электронной структуры пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе бензотиазольного PCN и диариламида/бис(фосфинового) PNP лигандов». Однако, в автореферате о разработке нового метода практически не сказано.

Однако, высказанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают высокой теоретической и практической ценности выполненной работы.

Таким образом, диссертационная работа Кагилева А.А. «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» представляет собой завершённое исследование и по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Кагилев Алексей Александрович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выводы:

Диссертация «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» отвечает критериям, установленным Порядком присуждения ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», и требованиям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г.

Диссертация «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» является научно-квалификационной работой, в которой разработаны *in situ* спектроскопические методы анализа электронной структуры комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами для изучения их реакционной способности с органическими субстратами, что соответствует п.9 Положения о присуждении ученых степеней утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842.

Диссертация «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Кагилевым Алексеем Александровичем рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Присутствовало на заседании 25 чел., в том числе 7 докторов наук, 13 кандидатов наук, из них с правом решающего голоса - 20

Результаты голосования: за – 20 чел., против – 0 чел., воздержались – 0 чел., протокол от «4» октября 2024 г. № 5

Председательствующий на заседании

 Зиганшин М.А.
Директор химического института,
д.х.н., доцент

Секретарь заседания

 Хабибуллина А.Р.
Инженер кафедры физической химии

Заместитель руководителя основного структурного подразделения, в полномочия которого входят вопросы по научной деятельности

 Челнокова И. А.
Заместитель директора по научной деятельности, к.х.н., доцент