

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 26 февраля 2025 г., протокол № 2

о присуждении Кагилеву Алексею Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимические свойства и реакционная способность фосфор- и азотсодержащих радикальных пинцерных комплексов подгруппы никеля» по специальности 1.4.4. Физическая химия, принята к защите 24 декабря 2024 года, протокол № 39, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Кагилев Алексей Александрович**, 21.01.1997 года рождения, в 2020 г. окончил специалитет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В 2024 году Кагилев А.А. окончил аспирантуру ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Физическая химия. В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель **Кагилев Алексей Александрович** является

младшим научным сотрудником лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

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 КФУ **Яхваров Дмитрий Григорьевич**.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий **Постников Павел Сергеевич**, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

кандидат химических наук **Виль Вера Андреевна**, старший научный сотрудник лаборатории химии промышленно полезных продуктов №7, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук;

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Постников П.С.: 1) *Отсутствие информации о редокс-процессах для отдельно взятых лигандов, представленных в исследовательской работе;* 2) *Реакция окисления комплекса элементарным йодом на схеме 21 вызывает*

вопросы о стехиометрии; 3) Отсутствие информации о продуктах окисления моноэтанолamina при медиаторном окислении (раздел 3.5), отсутствие объяснения причин изменения активности комплексов в данном превращении.

Виль В.А.: 1) Отсутствие выводов из проведенного анализа литературных источников; 2) Отсутствие объяснения природы образования сигналов на спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для комплексов $6^{*+}-7^{*+}$ в присутствии избытка этаноламина; 3) Отсутствие информации о предполагаемых продуктах электрохимического окисления этаноламина с использованием диариламидо/бис(фосфин) PNP-комплексов никеля, палладия и платины в качестве медиаторов; 4) На рисунке 23 не совсем ясно, что представляет собой комплекс I (б).

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «**Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»**», – в своем положительном заключении, подписанным заведующим Отдела гетерогенного катализ, доктором химических наук Снытниковым Павлом Валерьевичем и научным сотрудником Отдела гетерогенного катализа, кандидатом химических наук Куренковой Анной Юрьевной отметило в качестве замечаний: 1) Из литературного обзора не ясно, какими именно экспериментальными методами можно отличить друг от друга редокс-активные и редокс-неинноцентные лиганды; 2) Отсутствие выводов из литературного обзора, обосновывающих постановку цели и соответствующих задач исследования; 3) На стр. 77, 102, 103 описываются результаты экспериментов, но отсутствуют обсуждаемые первичные экспериментальные данные. Также отмечено, что «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».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области физической химии и каталитических исследований, особенно в области электрохимических и спектральных методов анализа структуры комплексных соединений на основе переходных металлов, обосновывался их публикационной активностью в рамках данной тематики и способностью предоставить профессиональную оценку новизны, практической и теоретической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

1) д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв содержит вопрос о влиянии галогена в комплексных соединений на процесс гомогенной олигомеризации этилена и о возможности участия в процессе активации комплексов высоко-спиновых интермедиатов иона Ni(II) с к.ч. равными 5 или 6;*

2) д.х.н. Авдеевой В.В. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), *в качестве замечаний отмечено: 1) неполная формулировка вывода №4 в связи с технической ошибкой; 2) в тексте автореферата ограничено представлена информация о синтезе новых пинцерных комплексов никеля на основе бензотиазольного PCN лиганда; 3) неправильная формулировка описания механизма олигомеризации этилена; 4) присутствие в тексте калькированных слов из англоязычных статей;*

3) д.х.н. Приходченко П.В. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), *без замечаний;*

4) д.х.н. Корниенко В.Л. (Институт химии и химической технологии СО РАН – ОП ФИЦ “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”), *отзыв содержит несущественные замечания, касающиеся отсутствия схемы установки с автоклавом для гомогенной олигомеризации этилена и отсутствии информации о количестве полученных высших олефинов;*

5) к.х.н. Семенова Н.А. и к.х.н. Радюш Е.А. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); *авторы отзыва интересуются, предпринимались ли соискателем попытки выделения и структурной характеристики получаемых аминил-радикальных частиц; в качестве замечания отмечено отсутствие обоснования образования бесфторидных комплексов никеля (III), димерных частиц (бидерных комплексов) при окислении комплекса 2;*

6) д.х.н. Ларионова В.А. и к.х.н. Хромовой О.В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН); *авторы отзыва интересуются, какой идеологией руководствовался автор при переходе от изучения бензотиазольных и пиразольных PCN-лигандов к изучению диариламино/бис(фосфиновых) PNP-лигандов и подойдут ли электрохимические методы для изучения NNN-пинцерных лигандов или кислород-содержащих ONO, OSCO-лигандов;*

7) академик РАН Ананикова В.П. и д.х.н. Дьяконова В.А. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *без замечаний.*

Соискатель является соавтором 31 статьи, из них 6 статей по теме диссертации, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, индексируемых в международных базах данных. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении основной части экспериментальной работы и обобщении полученных результатов. Основные результаты диссертации 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. 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. – Art. ID 118084 (**K-1**, WoS/Scopus).

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. – V. 28. – № 3. – P. 897-910 (**K-1**, WoS/Scopus).

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. – V. 55. – № 10. – P. 1323-1333 (**K-1**, WoS/Scopus).

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. – V. 60. – № 2. – Art. ID. 213986 (WoS/Scopus).

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. – V. 949. – Art. ID 121951 (WoS/Scopus).

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. – V. 517. – Art. ID 120182 (WoS/Scopus).

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Методами *in situ* спектроскопии электрохимии **установлено** образование стабильных радикальных форм комплексов переходных металлов подгруппы никеля на основе (2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазола ^{BzTz}PCN) и (бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амида, PNP) лигандов: $(^{BzTz}PCN)NiBr$, $(^{BzTz}PCN)NiF$, $(PNP)MCl$, где $M = Ni, Pd, Pt$, $X = Cl, H$.

2. **Установлено различное поведение** пинцерных бром- и фторокомплексов $(^{BzTz}PCN)NiX$ ($X = Br, F$) при электроокислении. В случае $X = Br$ электроокисление до комплекса Ni(III) сопровождается изменением геометрии структуры от плоскоквадратной до искаженной тетраэдрической с g -фактором 2.226; тогда как для $X = F$ наблюдается образование бесфторидного комплекса Ni(III) с g -фактором равным 2.181.

3. **Осуществлен процесс** фотоиницированного деметаллирования радикальных пинцерных комплексов общей формулы $(PNP)MCl$, где (PNP) – бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид, $M = Ni, Pd, Pt$, с образованием свободного радикального лиганда.

4. На примере пинцерных комплексов никеля $(^{BzTz}PCN)NiBr$ и $(^{BzTz}PCN)NiF$, где (^{BzTz}PCN) – 2-(3-((ди-*трет*-бутилфосфино)метил)фенокси)бензотиазол **предложена** схема и определена каталитическая активная форма катализатора $(^{BzTz}PCN)Ni(Et)$ процесса гомогенной олигомеризации этилена.

5. Методами ЭПР-спектроскопии электрохимии и ЯМР-спектроскопии **исследован** медиаторный процесс окисления этаноламина пинцерными комплексами металлов подгруппы никеля $(PNP)MCl$, где (PNP) – бис(2-(ди-*изо*-пропилфосфино)-4-метилфенил)амид, $M = Ni, Pd, Pt$. Экспериментально

установлено, что окисление этаноламина является результатом его взаимодействия с электрохимически генерируемыми радикальными катионными пинцерными комплексами $(PNP)MCl^+$. Выявлено, что наибольшую активность проявляет пинцерный комплекс палладия $(PNP)PdCl$.

Теоретическая значимость исследования заключается в

установлении электронной структуры фосфор- и азотсодержащих пинцерных комплексов подгруппы никеля с использованием *in situ* спектроскопических методов и квантово-химических расчетов, что позволило прогнозировать их реакционную способность с органическими субстратами. Предложен механизм каталитической гомогенной олигомеризации этилена с участием асимметричных пинцерных комплексов никеля (II) на основе бензотиазольного (PCN) лиганда, который подробно описывает возможные пути протекания реакции.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается:

данными, полученными *in situ* спектроскопическими методами анализа электронной структуры, которые позволяют оценить реакционную способность исследуемых комплексов. Было показано, что пинцерные комплексы переходных металлов подгруппы никеля на основе бензотиазольных PCN-лигандов могут выступать в качестве катализаторов в практически важных процессах химической технологии-олигомеризации этилена. Применение симметричных пинцерных комплексов подгруппы никеля на основе PNP-лигандов в качестве катализаторов электрохимического окисления этаноламина демонстрирует новые подходы к синтезу и модификации широкого ряда азотсодержащих органических соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением

комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведении экспериментов; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 26 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить **Кагилеву Алексею Александровичу** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение актуальной научной задачи по установлению взаимосвязи электронной структуры комплексов подгруппы никеля с фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами со свойствами и реакционной способностью по отношению к органическим субстратам.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человека, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – **19**, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Заместитель председателя совета

доктор химических наук, профессор

Игорь Анатольевич Литвинов

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

Асия Васильевна Торопчина

26.02.2025