

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация Гафурова Зуфара Нафигулловича «Пинцерные комплексы переходных металлов с несимметричными фосфор- и азотсодержащими лигандами: синтез и применение в гомогенном катализе» выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель Гафуров З.Н. является аспирантом очной формы обучения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

В 2017 г. Гафуров З.Н. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности «Химия».

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2020 году ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и

координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертационная работа Гафурова З.Н. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» 6 февраля 2020 г. (протокол № 1 от 06.02.2020). На заседании присутствовали 42 сотрудника института, в их числе члены диссертационного совета Д 022.004.02: д.х.н., проф. Карасик А.А.; д.х.н., проф. Литвинов И.А.; д.х.н. Янилкин В.В.; д.х.н., проф. Кацюба С.А., д.х.н., проф. РАН Яхваров Д.Г., к.х.н. Торопчина А.В., а также сотрудники института.

В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

д.х.н., проф. Кацюба С.А.: Почему вы выбрали в качестве объектов вашего исследования именно несимметричные пинцерные комплексы?

д.х.н., проф. Литвинов И.А.: Вступают ли атомы фтора в межмолекулярные взаимодействия с другими атомами, кроме кислорода молекулы воды?

д.х.н. Янилкин В.В.: Опишите синтез несимметричного пинцерного NNC-лиганда. Как происходит образование имидазольного фрагмента? Опишите электрохимические свойства несимметричных пинцерных комплексов никеля на основе PCN-лиганда. Какие процессы протекают при электрохимическом восстановлении? Какие процессы протекают при электрохимическом окислении? С чем связана разница механизмов электроокисления? Происходит ли диссоциация атомов галогена? Какие частицы регистрировались методом ЭПР-спектроскопии? Почему в случае электроокисления фторидного и йодидного комплексов никеля образуются безгалоидные частицы, а в случае хлоридного и бромидного атом галогена сохраняется?

к.х.н., доцент Мусина Э.И.: Как вы доказывали образование биядерных частиц никеля (III) при электрохимическом окислении фторидного комплекса?

д.х.н., проф. Карасик А.А.: Почему биядерные частицы никеля (III) не были зафиксированы методом ЭПР-спектроскопии? С какой целью проводите восстановление углекислого газа до метана? Не выгоднее ли восстанавливать его до метанола? Была ли проведена оптимизация условий проведения каталитических

реакций Сузуки-Мияура? Был ли выделен комплекс никеля на основе NNC-лиганда, или он был зафиксирован только методом масс-спектрометрии?

к.х.н. Стрельник И.Д.: Действительно ли противоион в NNC-комплексе палладия находится в таком положении относительно палладия?

д.х.н., проф. Кацюба С.А.: Как себя проявили NNC-комплексы палладия в процессе кросс-сочетания органических хлоридов?

к.х.н. Стрельник И.Д.: Какое место занимают ваши катализаторы среди других, известных в литературе? На основании чего вы предполагаете такие механизмы протекания каталитических процессов?

к.х.н. Загидуллин А.А.: Какова каталитическая активность полученных вами несимметричных пинцерных комплексов по сравнению с симметричными аналогами? Происходит ли восстановление углекислого газа в отсутствие циркониевого катализатора?

На поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил к.х.н. Стрельник И.Д.

Работа Гафурова З.Н. посвящена синтезу, изучению структуры и свойств пинцерных комплексов никеля, палладия, циркония и гафния. Пинцерные комплексы являются перспективными объектами для создания каталитических систем ввиду своей жесткости, обретаемой за счет координации трех донорных центров лиганда. Такого рода жесткость придает комплексам термодинамическую стабильность, а возможность варьировать электронную структуру лигандов, включая использование лигандов, содержащих различные донорные центры, позволяет «настраивать» свойства комплексов. В частности, использование лигандов, содержащих в своей структуре как атомы фосфора, так и атомы азота, как правило, увеличивают каталитическую активность комплексов в широком спектре химических процессов по сравнению с симметричными лигандами. Увеличение каталитической эффективности комплексов вызвано гемилабильностью лигандов, связанной с различной скоростью диссоциации координационных связей донорных атомов различной природы. В ряде работ уже показано преимущество комплексов переходных металлов с несимметричными пинцерными лигандами в таких каталитических процессах, как реакции кросс-сочетания, гидрирование кетонов, дегидрирование алканов, олиго- и

полимеризация ненасыщенных углеводородов, гидросилилирование, гидроборирование и других.

В этом ряду находится и работа Гафурова З.Н., целью которой является синтез новых комплексов переходных металлов, изучение их структуры и каталитических свойств. Для этого автором предложены методы синтеза двух новых пинцерных лигандов, а также в рассмотрение взят известный в литературе PCN-пинцерный лиганд. В работе синтезирован ряд комплексов Ni(II), Pd(II), Zr(IV) и Hf(IV) с PCN-, NNN- и NNC-пинцерными лигандами и исследованы их спектральные и структурные характеристики методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Полученные комплексы никеля(II) были введены в каталитические реакции олигомеризации этилена, и показано, что они выступают в качестве прекатализаторов этого процесса, причем олигомеризация преимущественно останавливается на продуктах, содержащих 4-10 атомов углерода. Комплексы палладия(II) проявили превосходные каталитические свойства в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияура, в которых выход целевых продуктов достигал 99%. Комплексы циркония и гафния с полученными лигандами оказались успешными в катализе восстановления углекислого газа до метана.

Таким образом, Гафурову З.Н. удалось провести целенаправленный синтез трех классов соединений, обладающих определенным набором каталитических свойств. Автор в рамках диссертационной работы достиг поставленной им цели. Однако в работе имеется ряд недостатков, на которые хотелось бы акцентировать внимание автора. В работе осуществлен синтез трех классов лигандов, на основе которых проведен синтез металлокомплексов. При этом очень слабо представлен сравнительный анализ структур, который позволил бы выявить корреляции между электронными свойствами лигандов и каталитическими свойствами комплексов. Например, вместо сравнения комплексов никеля и палладия с PCN-лигандами между собой, следовало бы сравнить комплексы каждого из металлов с другими похожими системами или аналогичными пинцерными лигандами. Вследствие этого, в части результатов и выводов, который состоит из 5 пунктов, 4 пункта содержат результат, а 1 – вывод, основанный на проделанной работе и литературных данных. В главе III (Обсуждение * результатов) присутствуют некоторые умозаключения автора, основанные на анализе экспериментальных данных, которые можно было бы вынести

отдельным пунктом выводов. Например, рассуждения о влиянии мезомерного эффекта галогенид-аниона в комплексах никеля на их химический сдвиг сигнала в спектрах ЯМР ^{31}P . Часть обсуждения, описывающая электрохимические свойства комплексов никеля с PCN-лигандами, требует обоснования, поскольку непонятно, зачем проводить исследования электрохимических свойств комплексов, которые используются для каталитических процессов, не сопровождающихся окислительно-восстановительными реакциями.

Все недостатки, отмеченные выше, несут рекомендательный характер, и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе. Полученные автором работы результаты, проделанная аналитическая работа по подбору и описанию литературных данных, а также логика изложения текста в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Кандидатская диссертация изложена на 153 страницах, включает в себя введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), содержит 240 наименований источников в списке используемой литературы. Выдвигаемая на соискание ученой степени кандидата наук диссертация отвечает требованиям паспорта специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Полученные результаты полно и подробно отражены в публикациях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Основываясь на всем вышеизложенном, следует заключить, что кандидатская диссертация может быть представлена в диссертационный совет для дальнейшей защиты по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

С поддержкой работы выступили д.х.н., проф. Карасик А.А. и д.х.н., проф. Кацюба С.А.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

Работа актуальна.

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является разработка новых каталитических систем и материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Среди многочисленных полидентатных лигандов, полученных за последние десятилетия, все большее значение приобретают лиганды пинцера (клешневидного) типа благодаря их особым характеристикам и способности «настраивать» электронные свойства образованных ими комплексов. Металлоорганические комплексы данного типа зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы таких процессов, как реакции кросс-сочетания (Сузуки-Мияура, Кумада-Корриу, Негиши и другие), гидрирование кетонов, дегидрирование алканов, олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов, гидросилилирование и гидроборирование и ряд других. Долгое время в качестве пинцерных лигандов использовались симметричные системы, тогда как несимметричные лиганды (имеющие различные донорные группы, координированные к металлу) практически не изучались. Во многом это связано с нестабильностью комплексов, образованных такими лигандами, и трудностями их синтеза и выделения. В то время как симметричные лигандные системы приводят к образованию более стабильных комплексов, несимметричные аналоги придают металлокомплексам более высокую реакционную способность, главным образом благодаря лабильности плеча лиганда. В таких системах наблюдается заметная разница в транс-эффекте между двумя различными донорными группами, при этом группа с более слабым транс-эффектом с большей вероятностью диссоциирует от металлического центра из-за своего положения относительно группы с более сильным транс-эффектом. Подобная гемилабильность приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, обеспечивая эффективную координацию, активацию и трансформацию молекул субстрата в условиях

гомогенного катализа. Вышеизложенное обуславливает актуальность представляемой работы, высокую практическую значимость и ее научный потенциал.

Работа обладает научной новизной.

В результаты проведенных исследований синтезированы и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные PCN-, NNC- и NNN-лиганды и комплексы переходных металлов (никеля, палладия, циркония и гафния) на их основе. Проведено систематическое изучение каталитической активности полученных комплексов в различных процессах: установлено, что полученные несимметричные пинцерные комплексы никеля (II) $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$, где PCN – 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, X – F, Cl, Br, I; являются прекурсорами эффективных каталитических систем в процессе олигомеризации этилена, основными продуктами которой являются линейные олефины фракций C₄-C₁₀. Установлено, что введение стерически загруженных заместителей в структуру лиганда пинцерных N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (II) $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]^+\text{X}^-$, где NNC_c – 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил, X = Cl, PF₆, BF₄, B(C₆H₃Cl₂)₄, значительно повышает их каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура по сравнению с известными аналогами. Впервые показано, что полученные несимметричные пинцерные комплексы циркония (IV) и гафния (IV) $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где M – Zr, Hf; NNN – N-((6-(1H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин; являются эффективными прекурсорами гомогенных катализаторов восстановления углекислого газа до метана. Процесс протекает в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора, и различных органических силанов, используемых в качестве восстановителей.

Практическая значимость.

Синтезированы и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные комплексы переходных металлов состава $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$, где PCN = 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, X = F, Cl, Br, I; $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]\text{X}$, где NNC_c = 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил, X = Cl, PF₆, BF₄, B(C₆H₃Cl₂)₄; $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где M = Zr, Hf; NNN = N-((6-(1H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин. Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного парамагнитного

резонанса обнаружено образование безгаллоидных частиц никеля(III) при электрохимическом окислении комплекса $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{F}]$. Выявлена высокая каталитическая активность полученных комплексов никеля (II) в процессе гомогенной олигомеризации этилена в присутствии метилалюмоксана в качестве сокатализатора, основными продуктами данного процесса являются линейные олефины фракций $\text{C}_4\text{-C}_{10}$. Установлено, что введение стерически загруженных заместителей в структуру лиганда пинцерных комплексов палладия значительно повышает их каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура по сравнению с известными аналогами. Проведено электрохимическое генерирование *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля (II) ($[\text{Ni}(k^3\text{-NNC}_c)_2]^{2+}$), где $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил})\text{-1}\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил})\text{-1H-имидазол-2-ил}$, образование которого доказано методом масс-спектрометрии. Обнаружена высокая каталитическая активность полученных комплексов циркония и гафния в процессе восстановления углекислого газа до метана в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора и различных силанов в качестве восстановителей. На примере комплекса гафния установлена структура каталитически активной формы комплекса, представляющая собой электрофильное катионное производное $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$, где $\text{NNN} = N\text{-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил})\text{-2,6-диизопропиланилин}$.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что они развивают и дополняют химию пинцерных соединений. Опубликованные автором методы синтеза новых пинцерных комплексов никеля(II), палладия(II), циркония(IV) и гафния(IV) с несимметричными фосфор- и азотсодержащими лигандами, а также их успешное применение в гомогенном катализе определяет перспективы их практического использования. Основные положения диссертации соискателя изложены в опубликованных научных трудах.

Личное участие автора.

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных данных, выполнена экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований,

обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

Результаты работы обоснованы и достоверны.

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

Основные результаты работы достаточно полно отражены в 7 научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ.

1. **Gafurov, Z. N.** Unsymmetrical Pyrazole-Based PCN Pincer Ni II Halides: Reactivity and Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization / Z. N. Gafurov, G. E. Bekmukhamedov, A. A. Kagilev, A. O. Kantjukov, I. F. Sakhapov, I. K. Mikhailov, K. R. Khayarov, R. B. Zaripov, D. R. Islamov, K. S. Usachev, L. Luconi, A. Rossin, G. Giambastiani, D. G. Yakhvarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121163.
2. Luconi, L. Halogen Bonding Interactions and Electrochemical Properties of Unsymmetrical Pyrazole Pincer Ni II Halides: a Peculiar Behaviour of the Fluoride Complex (PCN)NiF / L. Luconi, C. Garino, P. Cerreia Vioglio, R. Gobetto, M. Chierotti, D. Yakhvarov, **Z. Gafurov**, V. Morozov, I. Sakhapov, A. Rossin, G. Giambastiani // *ACS Omega*. – 2019. – V.4(1). – P.1118-1129.
3. Luconi, L. Benzoimidazole-pyridylamido zirconium and hafnium alkyl complexes as homogeneous catalysts for the tandem carbon dioxide hydrosilylation to methane/ L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, **Z. Gafurov**, D. M. Lyubov, A.A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // *ChemCatChem*. – 2019. – V.11(1). – P.495-510.
4. Luconi, L. Palladium(II) pyrazolyl–pyridyl complexes containing a sterically hindered N-heterocyclic carbene moiety for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction / L. Luconi, **Z. N. Gafurov**, A. Rossin, G. Tuci, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, G. Giambastiani // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – V.470. – P.100-105.
5. **Гафуров, З. Н.** Классификация и методы получения пинцерных комплексов никеля / З. Н. Гафуров, А. А. Кагилев, А. О. Кантюков, А. А. Балабаев, О. Г.

Синяшин, Д. Г. Яхваров // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2018. – Т.67(3). – С.385-394.

6. **Gafurov, Z. N.** Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials / Z. N. Gafurov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov // *Pure and Applied Chemistry.* – 2017. – V. 89(8). – P. 1089-1103.
7. **Гафуров, З. Н.** N-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания / З. Н. Гафуров, А. О. Кантюков, А. А. Кагилев, А. А. Балабаев, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2017. – Т.66(9). – С.1529-1535.

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

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 10 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Гафурова З.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Расширенный научный семинар ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Гафурова З.Н. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании расширенного научного семинара по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 1 от

06.02.2020). Присутствовали: 42 чел. Итоги голосования: «за» – 42, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 2 от 26.02.2020). Присутствовали: 22 чел. Итоги голосования: «за» – 22, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного

структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,

Председатель научного семинара по направлению

«Элементоорганическая и координационная химия»,

