

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д **022.004.02**,
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 16 сентября 2020 года, протокол № 25

о присуждении Гафурову Зуфару Нафигулловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Гафурова Зуфара Нафигулловича «Пинцерные комплексы переходных металлов с несимметричными фосфор- и азотсодержащими лигандами: синтез и применение в гомогенном катализе» по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, принята к защите 13 марта 2020 года, протокол № 7, диссертационным советом Д 022.004.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Гафуров Зуфар Нафигуллович**, 1994 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. С 2017 по настоящее время обучается в очной аспирантуре ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Химия элементоорганических соединений (02.00.08). В настоящее время также работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории металлоорганических и

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

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, 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.

Официальные оппоненты:

Белкова Наталия Викторовна, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

Артемьев Александр Викторович, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Института неорганических соединений им. А.В. Николаева СО РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний Новгород), в своем положительном заключении, составленном и подписанном кандидатом химических наук Кожановым Константином Алексеевичем, научным сотрудником лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами и доктором химических наук, профессором РАН, заместителем директора по научной работе

Пискуновым Александром Владимировичем, указала, что «научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химии. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствует современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук. Автор, Гафуров Зуфар Нафигуллович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования диссертационной работы и областью научных интересов как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области элементоорганической химии, химии координационных и металлоорганических соединений и металлокомплексного катализа.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- д.х.н. Гущина А.Л., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, *отзыв содержит вопрос о доказательстве отщепления атома галогена от комплексов никеля с PCN лигандом;*
- д.х.н. Волчо К.П., Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, *отзыв содержит вопрос об обосновании выбора структуры синтезируемых в работе комплексов;*
- д.х.н. Адонин С.А., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, *отзыв без замечаний;*
- к.х.н. Вашурин А.С., Ивановский государственный химико-технологический университет, *отзыв без замечаний;*
- к.х.н. Курмаз В.А., Институт проблем химической физики РАН, *отзыв содержит замечание о неудачных выражениях в терминологии и мелких опечатках.*

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы по диссертации:

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. Kantyukov, 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. – V.912. – No.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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

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 $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил})\text{-}1\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил})\text{-}1\text{H-имидазол-2-ил}$, X = Cl, PF₆, BF₄, B(C₆H₃Cl₂)₄; $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где M = Zr, Hf; $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$;

обнаружена 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 C₄-C₁₀;

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;

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.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:

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;

выявлена активная форма металлоорганического катализатора процесса восстановления углекислого газа до метана, представляющая собой катионное производное $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$, где $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$;

предложен механизм процесса восстановления углекислого газа до метана при использовании несимметричных пинцерных комплексов циркония (IV) и гафния (IV) в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора, и различных органических силанов, используемых в качестве восстановителей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработанные методы синтеза несимметричных пинцерных комплексов переходных металлов являются универсальными, что позволяет осуществлять целенаправленный синтез подобных комплексов заданного строения и функциональности;

установлено, что активация комплексов никеля (II) для применения в качестве катализаторов процесса олигомеризации этилена может достигаться электрохимическим окислением раствора данных комплексов;

полученные данные о каталитической активности пинцерных комплексов переходных металлов могут **служить основой** для прогнозирования и создания новых высокореакционноспособных производных, обладающих более высокими показателями каталитической эффективности в различных процессах;

предложен удобный новый метод мониторинга процесса восстановления углекислого газа до метана, основанный на использовании ^{13}C ЯМР-спектроскопии и изотопно обогащенного $^{13}\text{CO}_2$.

Оценка результатов исследования выявила: достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением большого количества 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 проведении анализа литературных данных, выполнении экспериментальной части работы, анализе

и обработке 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.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп.9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842).

На заседании 16 сентября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Гафурову З.Н. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений».

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали за - 22, против – «нет».

Председатель диссертационного совета,

академик РАН

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

16.09.2020 г.