

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

### СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Гафуров Зуфар Нафигуллович, кандидат химических наук, научный сотрудник Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Курганского Владимира Ивановича на тему: «Селективная окислительная функционализация  $C=C$  и  $C-N$  групп в присутствии хиральных бис-амино-бис-пиридиновых комплексов  $Mn$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Кандидат химических наук, научный сотрудник  
ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

3. Н. Гафуров



**Сведения об официальном оппоненте**  
по диссертации Курганского Владимира Ивановича  
«Селективная окислительная функционализация С=С и С–Н групп в присутствии  
хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

|                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Фамилия, имя, отчество                                                                                  | Гафуров Зуфар Нафигуллович                                                                                                                                                                                                                             |
| Гражданство                                                                                             | РФ                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация     | Кандидат химических наук<br>02.00.08 – Химия элементоорганических соединений                                                                                                                                                                           |
| Ученое звание                                                                                           | нет                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом                                                | Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом                                           | ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН                                                                                                                                                                         |
| Ведомственная принадлежность организации                                                                | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации                                                                                                                                                                                          |
| Полное наименование лаборатории                                                                         | Лаборатория металлоорганических и координационных соединений (МКС)                                                                                                                                                                                     |
| Почтовый индекс, адрес организации                                                                      | 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8                                                                                                                                                                                                        |
| Веб-сайт                                                                                                | <a href="https://iopc.ru/">https://iopc.ru/</a>                                                                                                                                                                                                        |
| Телефон                                                                                                 | +7-906-3325513                                                                                                                                                                                                                                         |
| Адрес электронной почты                                                                                 | <a href="mailto:gafurov.zufar@iopc.ru">gafurov.zufar@iopc.ru</a>                                                                                                                                                                                       |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме | 1. Kagilev A. A., Gafurov Z. N., Evdokimov A. S., Sakhapov I. Y. F., Dobrynin A. B., Morozov V. I., Zaripov R. B., Zueva E. M., Bogomyakov A. S., Kantyukov A. O., Zhukova N. A., Sinyashin O. G.,                                                     |

|                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>диссертации (не более 15 публикаций)</p> | <p>Mamedov V. A., Yakhvarov D. G. Dinuclear Nickel(II) 2,2'-Bibenzimidazole Bridged Complexes: Synthesis, Structure, Magnetic, and Electrochemical Properties. <i>Inorganica Chimica Acta</i>. <b>2025</b>, 579, 122555.</p> <p>2. Gafurov Z. N., Mikhailov I. K., Kagilev A. A., Kuchkaev A. M., Sakhapov I. Y. F., Kantyukov A. O., Litvinov I. A., Gutsul E. I., Kulikova V. A., Kirkina V. A., Shubina E. S., Belkova N. V., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. Electrocatalytic proton reduction by nickel(II) diarylamido/bis (phosphine) PNP ionic pincer complex. <i>Inorganica Chimica Acta</i>. <b>2025</b>, 578, 122522.</p> <p>3. Mikhailov I. K., Gafurov Z. N., Kagilev A. A., Morozov V. I., Kantyukov A. O., Zueva E. M., Ganeev G. R., Sakhapov I. F., Toropchina A. V., Litvinov I. A., Gurina G. A., Trifonov A. A., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. Redox chemistry of Pt(II) complex with non-innocent NHC bis(phenolate) pincer ligand: electrochemical, spectroscopic, and computational aspects. <i>Catalysts</i>. <b>2023</b>, 13 (9), 1291.</p> <p>4. Kagilev A. A., Gafurov Z. N., Sakhapov I. F., Islamov D. R., Kantyukov A. O., Mikhailov I. K., Yakhvarov, D. G. Crystal Structure of the Organonickel Sigma Complex [NiBr(Tcpp)(bpy)]. <i>Russian Journal of General Chemistry</i>. <b>2022</b>, 92 (12), 2659-2665.</p> <p>5. Gafurov Z. N., Zueva E. M., Bektukhamedov G. E., Kagilev A. A., Kantyukov A. O., Mikhailov I. K., Khayarov K. R., Petrova M. M., Dovzhenko A. P., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D. G. Benzothiazole-vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization. <i>Journal of Organometallic Chemistry</i>. <b>2021</b>, 949, 121951.</p> <p>6. Gafurov Z. N., Kagilev A. A., Kantyukov A. O., Sinyashin O. G., Yakhvarov, D. G. The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry. <i>Coordination Chemistry Reviews</i>, <b>2021</b>, 438,</p> |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                            | <p>213889.</p> <p>7. Gafurov Z. N., Kantyukov A. O., Kagilev A. A., Kagileva A. A., Sakhapov I. Y. F., Mikhailov I. K., Yakhvarov, D. G. Recent advances in chemistry of unsymmetrical phosphorus-based pincer nickel complexes: From design to catalytic applications. <i>Molecules</i>. <b>2021</b>, 26 (13), 4063.</p> <p>8. Luconi L., Tuci G., Gafurov Z. N., Mercuri G., Kagilev A. A., Pettinari C., Morozov V. I., Yakhvarov, D. G., Rossin A., Giambastiani, G. Unsymmetrical nickel (PCN) pincer complexes with a benzothiazole side-arm: Synthesis, characterization and electrochemical properties. <i>Inorganica Chimica Acta</i>. <b>2021</b>, 517, 120182.</p> |
| Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?                                                                                                                    | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?                                                                                                                | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)? | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?                                                                                                                                             | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

|                                                                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?                                                  | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?                     | Не являюсь |


 /З. Н. Гафуров

Сведения о к.х.н. З. Н. Гафурове  
 заверяю Учёный секретарь ИОФХ им.  
 А.Е. Арбузова — обособленного  
 структурного подразделения ФИЦ  
 КазНЦ РАН, к.х.н.





А. В. Торопчина

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертационную работу Курганского Владимира Ивановича  
«Селективная окислительная функционализация C=C и C-H групп в  
присутствии хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Каталитическое селективное окисление органических соединений является предметом интенсивных исследований поскольку оно имеет большое значение для тонкого органического синтеза и фармацевтики. Среди многочисленных каталитических систем, описанных за последние десятилетия, особую группу представляют комплексы марганца с хиральными *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми лигандами, которые проявили себя эффективными катализаторами в широком спектре процессов окисления, отличающихся высокой хемо-, регио- и стереоселективностью. Главным преимуществом рассматриваемых катализаторов является их широкая функциональность: модульная структура лигандов позволяют осуществлять разнообразные модификации его параметров и тем самым «настраивать» стерические и электронные свойства конечного комплекса.

Несмотря на значительный прогресс, потенциал данных комплексов раскрыт не полностью. Перспективными и недостаточно изученными направлениями остаются разработка методов прямой селективной окислительной функционализации карбоновых кислот (включая гидроксилирование, кетонизацию и  $\gamma$ -лактонизацию), а также энантиоселективное эпоксидирование таких субстратов, как  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные амиды карбоновых кислот. В связи с этим **актуальность и научная новизна** работы В.И. Курганского, посвященной разработке каталитических подходов к селективной окислительной функционализации C=C и C-H групп в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II), не вызывает сомнений.

Высокая **практическая значимость** данной работы напрямую связана с выбором пероксида водорода в качестве окислителя, что соответствует современным тенденциям «зеленой» химии. Пероксид водорода рассматривается как один из лучших экологически безопасных окислителей, поскольку в результате его использования в качестве стехиометрического

побочного продукта образуется только вода. Это выгодно отличает разрабатываемые каталитические системы от традиционных методов окисления, использующих токсичные и опасные для окружающей среды окислители.

Диссертационная работа В.И. Курганского изложена на 160 страницах машинописного текста и включает 21 таблицу, 61 схему и 12 рисунков. Диссертация состоит из списка используемых сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов (разделенного на две главы), выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка цитируемой литературы из 149 наименований и приложения.

В первой главе, представляющей собой обзор литературы, систематически анализируются современные достижения в области каталитической селективной окислительной функционализации  $C=C$  и  $C-H$  связей пероксидом водорода с применением *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и структурно родственных комплексов марганца. В экспериментальной части (вторая глава) приведено описание методик синтеза лигандов и металлокомплексов, их физико-химические характеристики, а также методики проведения каталитических исследований. Состав и структура всех соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, однозначно подтверждены комплексом физико-химических методов анализа и не вызывают сомнений. Особенно следует отметить эксперименты с изотопно-меченными  $^{18}O$  субстратами для детального изучения механизмов каталитических реакций.

Обсуждение результатов состоит из двух глав, в которых описаны исследования энантиоселективного эпоксицирования енамидов, включая оптимизацию условий и изучение влияния структуры лигандов и субстратов, а также изучение региоселективного  $C-H$  окисления карбоновых кислот с детальным анализом механизмов реакций. Структуры впервые синтезированных комплексов марганца, установленные методом рентгеноструктурного анализа, вынесены в приложение.

Сделанные соискателем **выводы обоснованы, значимы и достоверны.** Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в ведущих международных рецензируемых журналах и тезисы 4 докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа изложена четко и аргументированно. В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

В работе отсутствуют данные элементного анализа или порошковой рентгеновской дифракции, а также таблицы с кристаллографическими данными и параметрами уточнения структуры для синтезированных комплексов (*R,R*)-Mn-3, (*S,S*)-Mn-3, (*R,R*)-Mn-4, (*S,S*)-Mn-4.

Автором было установлено, что в случае эпексидирования *цис*-енамидов энантиоселективность реакции существенно зависит от наличия N–H группы в амидном фрагменте субстрата. Однако для *транс*-изомеров подобной зависимости выявлено не было. Каковы, по мнению автора, структурные или механистические причины отсутствия влияния N–H группы на энантиоселективность в случае *транс*-енамидов?

Какой механизм регенерации каталитически активной формы комплекса в реакциях  $\delta$ - и  $\gamma$ -лактонизации? Как именно происходит переход от частицы Mn(III) обратно к Mn(V)?

Изучалась ли возможность повторного использования катализатора в нескольких циклах после проведения каталитических испытаний, и если нет, то что является основной причиной дезактивации — разложение лиганда, образование неактивных форм марганца?

Автором обнаружено, что окисление карбоновых кислот при низкой температуре ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) происходит ненаправленным (межмолекулярным) образом по наименее электрононедостаточному ( $\omega-1$ )-положению. Наибольшую каталитическую активность при этом проявляет комплекс **54**, содержащий бензгидрильные заместители в пиридиновых звеньях. Как автор объясняет подобную активность комплекса со стерически загруженным лигандом в межмолекулярной реакции?

В тексте диссертации имеется ряд опечаток и неудачных выражений. Например, «электронодорную» (стр. 19), «фтрорированных» (стр. 37), «удалёных» (стр. 52), «диастероселективностью» (стр. 56), «энантиоселективания» (стр. 57), «струкурно» (стр. 58), «бензгидрильных» (стр. 114), «некоординированная» (стр. 134), «ЯМР-спектроскопические исследованиями» (стр. 42), «процессов окислительного син-1,2-присоединения с C=C группам», (стр. 51), «таким комплексами» (стр. 59).

Сделанные замечания носят скорее дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки исследования. Диссертационная работа В.И. Курганского «Селективная окислительная функционализация C=C и C–H групп в присутствии хиральных бис-амино-бис-пиридиновых комплексов Mn» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи разработки общих каталитических подходов к высокоселективному окислению сложных органических молекул, имеющей значение для развития соответствующих областей знания. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 (в действующей редакции), а её автор, Владимир Иванович Курганский, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Кандидат химических наук (1.4.8. Химия элементоорганических соединений), научный сотрудник 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»



Гафуров Зуфар Нафигуллович  
07 октября 2025 г.

Казань, ул. Арбузова, д. 8,  
тел: +7-906-3325513  
e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru



Подпись Гафуров З.И.  
ЗАВЕРЯЮ  
НАЧАЛЬНИК  
ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА  
И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА Валентина  
« 07 » 10 20 25 г.