

ОТЗЫВ

официального оппонента Зайцева К.В.

на диссертацию Гончаровой Ирины Константиновны

«Аэробное окисление Si-H- и C-H-групп: метод функционализации

кремнийорганических соединений», представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Диссертация Гончаровой Ирины Константиновны посвящена разработке метода синтеза синтетически и практически ценных кремнийорганических соединений. Разработаны селективные и эффективные каталитические методы получения функционализированных соединений со связями Si-OH различных типов (линейные, циклические, полимерные), исследованы их структурные особенности и свойства. Предложенные каталитические системы (на основе солей переходных металлов и органокализаторов типа *N*-гидросукцинимид/*N*-гидроксифталимид) включают использование доступных соединений. Разработанные способы получения кремнийорганических соединений, содержащих полярные функциональные группы (OH, COOH), трудно доступные другими методами, представляют синтетический интерес для синтеза новых материалов. Результаты работы Гончаровой И.К. важны для масштабирования получения мономеров для химии силиконов, что необходимо для развития отечественной импортонезависимой промышленности.

Учитывая все вышесказанное, **актуальность** диссертации Гончаровой И.К. не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертации Гончаровой И.К. состоит в разработке эффективных синтетических методик синтеза широкого ряда функционально замещенных Si-OH производных с использованием эффективных синтетических методов, доступных исходных соединений, что представляется весьма важным для дальнейшего применения изучаемых соединений.

Теоретическая значимость работы состоит в разработке научных основ целенаправленной каталитической модификации элементоорганических соединений с использованием доступных, универсальных, селективных и эффективных каталитических систем. Проведенные исследования позволили Автору составить корреляции между структурными особенностями используемых кремнийорганических соединений и условиями реакций окисления/типом каталитической системы.

Практическая значимость диссертационной работы Гончаровой И.К. заключается в разработке эффективных и простых методов синтеза целевых соединений, что найдет применение в лабораторной практике. Полученные соединения перспективны для производства материалов в промышленных условиях.

Структура диссертации Гончаровой И.К. включает все основные разделы, принятые в работах на соискание ученой степени кандидата химических наук: Введение, Литературный обзор, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Выводы, Список публикаций Автора по теме диссертации, Список сокращений и условных обозначений, Список цитируемой литературы.

Во Введении Автор обосновал актуальность представленного исследования, проанализировал степень разработанности темы исследования, сформулировал цели и задачи своего исследования, указал научную новизну, описал практическую и теоретическую значимость работы, описал методологию работы и использованные методы, обобщил основные положения, выносимые на защиту, указал личный вклад в работу.

В Литературном обзоре рассмотрены и корректно обобщены данные по способам синтеза и применению функционализированных кремнийорганических соединений с Si-OH, Si-C₆H₄-COOH группами, а также подробно рассмотрено аэробное жидкофазное окисление как метод функционализации органических и элементоорганических соединений. Обзор включает описание распространённых окислительных систем, типы окисляемых групп (С-Н группы в алканах, алкенах, алкиларенах, спиртах; Si-H группы) и механизмы процессов. Обобщая, можно констатировать, что литературный обзор весьма полезен для понимания химических особенностей рассматриваемых Автором соединений.

В Обсуждении результатов рассмотрены разработанные Автором различные каталитические системы окисления Si-H и C-H связей (Cu/NH₂Si, Co/NHPI, Cu/NH₂Si, Co/NH₂Si) в классических кремнийорганических соединениях, силоксанолах и алкоксиланолах, проведен их сравнительный анализ в терминах структура – активность/эффективность (конверсия, выход). Значительная часть работы посвящена изучению структурных особенностей и свойств полученных соединений.

В Экспериментальной части подробно описаны синтетические методики, а также детали проведения всех экспериментов с указанием основных характеристик используемого оборудования и полученных соединений.

Идентичность всех полученных соединений установлена на основании ряда современных физико-химических методов (1D и 2D спектроскопия ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si, в ряде случаев ¹⁵N, ИК спектроскопия; масс-спектрометрия высокого разрешения; молекулярные структуры 13 соединений исследованы в кристалле методом РСА). Это однозначно свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

Выводы работы Гончаровой И.К. в полной мере отражают достижения Автора, соответствуют содержанию работы, не противоречат литературным данным.

Список цитируемой литературы (272 наименования) исчерпывающий; большинство литературных источников составляют публикации, вышедшие после 2016 года, что дополнительно указывает на высокую актуальность и значимость Диссертации.

Текст Автореферата и Диссертации написан хорошим химическим языком, легко читается и воспринимается.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Результаты диссертации можно считать в высокой степени новыми. Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (5 статей, из них три статьи первого квартиля (Q1), две статьи – второго (Q2)), а также многократно представлены на научных конференциях (12 тезисов докладов на международных и российских конференциях). Отдельно стоит отметить, что по результатам работы получены два российских патента, что дополнительно свидетельствует о практическом значении проведенной работы в целях получения практически важных материалов для отечественной импортонезависимой промышленности.

Научные положения, выносимые на защиту, **обоснованы**, являются в значительной степени новыми.

Основные достоинства работы Гончаровой И.К. состоят в следующем:

- использование в большинстве методик простых и доступных реагентов (дешевые соли кобальта, меди; в ряде случаев воздух в качестве окислителя), легко реализуемых условий проведения реакций (в ряде случаев применение статичной атмосферы кислорода вместо барботирования) и выделения продуктов (в ряде случаев фильтрование); реакции могут быть масштабированы;
- подбор оптимальных каталитических условий для достижения высоких выходов целевых соединений, при этом присутствующие в молекулах чувствительные группы (в частности, Si-O-Si, Si-OAlk) не затрагиваются;
- использование кремнийорганических соединений Si-H различного типа (с Si-C-связями, силоксанов, алкоксисиланов; олигомеров и полимеров линейной, разветвленной, циклической и каркасной структуры), при этом продукты выделены в индивидуальном виде;
- привлечение разнообразных методов для идентификации полученных соединений и изучения их свойств;
- отсутствие β -эффекта [J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 5899; doi: 10.1021/ja992720f] атома кремния в окислении этильных производных (например, **2d**, **2i**, **6b**);
- получение новых классов кремнийорганических соединений (гантелеобразные и привитые полимеры полностью силоксановой природы); при этом для этих производных обнаружено значительное увеличение вязкости (до 8 раз) по сравнению с линейными аналогами;
- оптимизация условий для селективного окисления C-H-групп в арильных кремнийорганических соединениях, протекающего с атомарной точностью.

В диссертации отсутствуют принципиальные недостатки. В качестве замечаний следует указать следующие:

1) Не понятно, как определяли конверсию каталитических реакций, особенно при значениях $> 95\%$.

2) Механизм реакции окисления Si-H производных до конца не изучен. Не проведены эксперименты по фиксации Si радикалов (см. Диссертация, стр. 68) как возможных интермедиатов (ЭПР спектроскопия). В качестве косвенного метода участия таких важных интермедиатов следует указать на необходимость использования квантово-химических расчетов. Кроме того, возможные интермедиаты (на основе солей кобальта) окисления C-H связи в арильных силанах (Диссертация, стр. 123) должны характеризоваться увеличенным координационным числом (в большинстве случаев, КЧ 6).

3) Не понятно, какие межмолекулярные взаимодействия в разветвленных силоксановых полимерах объясняют увеличение вязкости (Автореферат, стр. 14).

4) Не ясно, каким образом ГПХ применяли для изучения строения полимерных силоксанов. Для этих целей необходимо использовать как минимум три детектора.

5) В экспериментальной части при описании спектров ЯМР требуется тщательнее описывать данные. Так, для большинства соединений с COOH группами не приведены сигналы этих групп в спектрах ЯМР ^1H . Для ряда соединений приведены лишние сигналы в спектрах ЯМР (8a, 8b, Диссертация, стр. 194). Для констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^1H не приведены индексы связей. Запись полос в спектрах ИК требует указания интенсивностей. Кроме того, в Диссертационной работе считаю необходимым проводить отнесение спектральных сигналов.

6) В тексте (Диссертация, Автореферат) использованы неудачные выражения: « α -связи» (Диссертация, стр. 25), «ароматических спиртов» (Диссертация, стр. 54), «окисление C-H группы в ... N-, O-содержащих реагентах » (Диссертация, стр. 55; имеется в виду в субстратах), «тщательная оптимизация» (Диссертация, стр. 64), «наиболее оптимальным» (Диссертация, стр. 70), «псевдо-цис-конформация» (Диссертация, стр. 121; имеется в виду цисоидная конформация), «еще более перспективных» (Диссертация, стр. 135), «определяли по ^1H ЯМР» (Диссертация, стр. 180). Кроме того, в диссертации отмечено активное использование англицизмов и калькированных выражений (например, «интернальные группы» вместо «внутренние группы»; обозначение мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР английскими буквами).

7) В диссертации и в автореферате присутствует незначительное количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости представленного диссертационного исследования. Диссертация Гончаровой И.К. является законченным исследованием, в котором решены важные научные и прикладные задачи современной химии.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» (химические науки). По объему проведенных исследований, актуальности работы, научной новизне и практической значимости, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов данная диссертационная работа полностью соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции.

Таким образом, соискатель, Гончарова Ирина Константиновна, безусловно **заслуживает** присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений».

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

доктор химических наук (специальность 1.4.8 (02.00.08) – химия элементоорганических соединений)

Телефон: +7 (495) 939-1234

zaitsev@org.chem.msu.ru

Зайцев Кирилл Владимирович

"25" октября 2023 г.

Подпись Зайцева К.В. удостоверяю:

И.о. декана Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Д.х.н., профессор

Карлов Сергей Сергеевич



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет

Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел: +7 (495) 939-3571

Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru