

## Отзыв

официального оппонента доктора химических наук Ферштата Леонида Леонидовича на диссертацию Гончаровой Ирины Константиновны на тему «Аэробное окисление Si-H- и C-H-групп: метод функционализации кремнийорганических соединений», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Кремнийорганические соединения относятся к одним из наиболее важных классов элементоорганических структур, которые находят применение в современном материаловедении и широко используются при поиске новых функциональных материалов различного назначения. Кремнийорганические соединения обладают весьма привлекательным набором физико-химических свойств, включая широкий рабочий интервал температур, высокую гидрофобность и газопроницаемость, низкое давление насыщенных паров и низкую диэлектрическую проницаемость, благодаря чему они находят применение в качестве строительных блоков в полимерной химии, в составе водородно-связанных и металл-органических каркасных полимеров. В связи с этим, диссертационное исследование Гончаровой И.К., направленное на разработку новых синтетических подходов к селективной функционализации Si-H- и C-H-групп методом аэробного окисления для выхода к кремнийорганическим соединениям практически важных классов является, безусловно, **актуальным**.

Диссертационная работа Гончаровой И.К. построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, включающих аналитический обзор литературы, обсуждение результатов, включающее исследуемые подходы к аэробному металл-/органокатализируемому окислению Si-H- и C-H-групп и применение этих методов для получения кремнийорганических полимеров заданной архитектуры, экспериментальную часть, выводы, а также списка цитируемой литературы и списка сокращений и условных обозначений.

**Литературный обзор** содержит объем сведений, необходимых и достаточных для понимания целей и задач исследования. Обзор разделен на два подраздела, включающих рассмотрение способов получения и возможностей практического применения функционализированных кремнийорганических соединений и систематизацию методов аэробного окисления Si-H- и C-H-групп в различных органических и элементоорганических соединениях. Стоит выделить два ключевых достоинства, присущих литературному обзору Гончаровой И.К. Во-первых, каждый подраздел обзора сопровождается кратким выводом и обрисовкой перспектив развития направления, включая некоторые практические рекомендации, что, безусловно, полезно для понимания возможности дальнейшего развития данной области химии. Во-вторых, практически все цитируемые источники относятся к публикациям последних 20 лет, что лишний раз подтверждает высокую актуальность данного направления.

В **обсуждении результатов** подробно представлены все этапы работы, включая синтетические исследования по разработке метода аэробного окисления Si-H- и C-H-групп в структурах кремнийорганических соединений. Эта глава диссертационного исследования удобно разделена на три подраздела. Раздел 3.1 посвящен аэробному металл-/органокатализируемому окислению Si-H-группы для получения мономерных силанолов, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов, а также для синтеза олиго- и полимерных силоксанолов. В разделе 3.2 автор успешно демонстрирует синтетический потенциал синтезированных на предыдущем этапе силоксанолов и алкоксисиланолов для получения гантелеобразных и привитых полимеров и сополимеров заданной архитектуры, что свидетельствует о высокой практической значимости реализуемого подхода. В разделе 3.3 осуществлена разработка метода аэробного металл-/органокатализируемого окисления C-H-группы в



составе органических и кремнийорганических соединений. Важно отметить, что для обоих исследованных возможностей реализации аэробного окисления Гончарова И.К. проводила обширную оптимизацию условий и успешно показала, что в зависимости от типа используемого субстрата и присутствия функциональных групп в его составе необходимо использовать ту или иную окислительную систему на основе меди или кобальта в присутствии *N*-гидроксифталимида или *N*-гидрокси-сукцинимида. Отдельно стоит отметить скрупулезность автора при исследовании того или иного химического процесса: практически во всех случаях Гончарова И.К. оценивала конверсию исходного субстрата, выделяла продукт реакции в индивидуальном виде и проводила оценку содержания побочных продуктов реакции и определяла их строение. Данный факт дополнительно свидетельствует о высокой квалификации автора в постановке эксперимента и анализе полученных результатов.

**Экспериментальная часть** диссертации содержит методики синтеза всех полученных соединений, включая спектральные и аналитические данные. **Достоверность** полученных в работе результатов определяется набором независимых физико-химических методов исследования (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , в том числе с применением двумерных гомо- и гетероядерных корреляций, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, гель-проникающая хроматография, дифференциально-сканирующая калориметрия), которые были использованы диссертантом при выполнении работы.

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы не вызывают сомнений. Она обоснована реализацией оригинальных методов синтеза новых кремнийорганических структур, в результате чего были получены обширные библиотеки ранее неизвестных силанолов, силоксанолов и силоксанов, представляющих значительный интерес для элементоорганической химии и материаловедения. Важным достоинством работы является возможность практической реализации метода аэробного окисления для синтеза различных типов олигомеров и полимеров заданной архитектуры, а также для получения ряда крупнотоннажных органических продуктов (бензойная и терефталевая кислоты).

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов научно-квалификационных работ, включая 2 статьи в наиболее престижных научных журналах *Green Chemistry* и *Journal of the American Chemical Society*, а также 2 патента РФ. Результаты работы были также апробированы на 12 различных российских и международных конференциях. Представленные публикации в научных журналах и тезисы докладов на конференциях позволяют сделать вывод о том, что основные результаты работы знакомы научной общественности.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений.

**По работе имеется ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее положительное впечатление от исследования:**

1. Вывод №3 представляется избыточным, поскольку разработка синтетического метода по определению подразумевает выделение продуктов реакции в индивидуальном виде и их характеристику.
2. Возможно ли в исследованных процессах аэробного окисления использовать стабильные *N*-окисильные радикалы, например, ТЕМПО? Проводились ли автором попытки осуществить описываемые трансформации с применением диацетилиминоксильного радикала?
3. В экспериментальной части форма сигналов в спектрах ЯМР описана англицизмами (*s* для синглета, *d* для дублета и т.д.), в ряде случаев при



описании ИК-спектров указан интервал частот (например, стр. 191: 3337-2378; стр. 192: 3337-2348 и т.д.)

Вышеприведенные замечания не имеют принципиального характера и не умаляют значимости диссертационного исследования.

**Заключение по диссертационной работе.** Резюмируя вышесказанное, можно утверждать, что Гончаровой И.К. выполнено оригинальное научное исследование в области разработки новых методов жидкофазной аэробной металл-/органокатализируемой функционализации Si-H- и C-H-групп широкого ряда кремнийорганических соединений. Диссертантом успешно выявлены закономерности протекания реакции аэробного окисления Si-H- и C-H-групп, что позволило распространить исследованный подход для получения различных практически значимых привитых и гантелеобразных полимеров и сополимеров заданной архитектуры. Результаты проведенных исследований представляют существенный интерес для исследователей, работающих в междисциплинарных направлениях на стыке органической и элементорганической химии и современного материаловедения.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная работа Гончаровой Ирины Константиновны на тему «Аэробное окисление Si-H- и C-H-групп: метод функционализации кремнийорганических соединений», **полностью соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гончарова Ирина Константиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементорганических соединений.

Я, Ферштат Леонид Леонидович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.161.01 и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Ферштат Леонид Леонидович  
«30» октября 2023 г.

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 47.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН

Тел.: +7(963)-601-12-82, e-mail: fershtat@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Л.Л. Ферштата удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец