

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гончаровой Ирины Константиновны
«Аэробное окисление Si-H- и C-H-групп: метод функционализации
кремнийорганических соединений», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Одним из важных классов химических веществ, широко используемых в современной химии и материаловедении, являются кремнийорганические соединения. Простые элементоорганические молекулы, а также олигомеры и полимеры, содержащие связь кислород-кремний, нашли широкое применение в науке, промышленности, медицине и быту. Возможность управления физико-химическими свойствами получаемых материалов за счёт варьирования структуры заместителей при атомах кремния открывает широкие перспективы для использования молекул кремнийорганических соединений в качестве универсальных строительных блоков, поэтому поиск новых высокоэффективных и доступных методик получения функционализированных кремнийсодержащих молекул является актуальной задачей. Многообещающим классом промышленно значимых соединений, которые могут быть использованы для создания связи кислород-кремний, являются экологичные и гидролитически стабильные силанолы (R_3Si-OH), которые, однако, в настоящее время являются менее доступными, чем традиционные органохлорсиланы (R_3Si-Cl) или органоалкоксиланы ($R_3Si-OAlk$), в виду отсутствия универсальных методов их получения. В диссертационном исследовании Гончаровой И.К. для решения данной проблемы предлагается использование реакции каталитического аэробного окисления Si-H-групп, позволяющего напрямую вводить атомы кислорода в различные кремнийорганические субстраты с образованием Si-OH связей.

В результате выполнения работы был предложен универсальный метод окисления Si-H-групп с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя, а также комбинации соли переходного металла (ацетата меди или кобальта) и *N*-гидроксиимида (*N*-гидроксифталимида или *N*-гидрокси-сукцинимид) в качестве катализатора. С использованием предложенного подхода удалось эффективно провести окисление кремнийорганических соединений мономерной, олигомерной, полимерной, циклической и каркасной структуры. Дальнейшая оптимизация предложенной каталитической системы, в частности в плане подбора подходящей смеси растворителей, позволила с высокой эффективностью провести реакцию окисления CH_3 -групп в молекулах толилсилоксанов с образованием соответствующих карбоновых кислот, что в дальнейшем открыло путь к получению арилсилоксанов, содержащих амидную или сложноэфирную функцию в ароматическом кольце. Всего в автореферате работы приведено более сотни синтезированных продуктов с выходами вплоть до количественных.

Достоверность полученных в работе данных обеспечивается тем, что экспериментальные исследования проводились с использованием современных инструментальных методов анализа. Строение полученных соединений было подтверждено с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии и рентгеноструктурного анализа. Научные положения, выводы, теоретическая и практическая значимость сформулированы грамотно и сопровождаются достаточной научной аргументацией. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, 2 патента РФ и 12 тезисов докладов. Работа была широко представлена на различных российских и международных научных конференциях.

При ознакомлении с авторефератом диссертации Гончаровой И.К. возникли следующие вопросы и комментарии:

1) В Разделе 1 говорится о том, что каталитическая система на основе ацетата кобальта и *N*-гидроксисукцинимид (Co/NHSI) оказалась неприменима к высокомолекулярным субстратам, при этом именно данная система была использована для окисления кремнийорганических соединений **1s** и **G²(Me)-H**, имеющих достаточно большую молекулярную массу и содержащих сходные с высокомолекулярными субстратами фрагменты: SiMe₂, SiMe₃, протяжённые цепочки Si-O-Si связей. В чём принципиальное отличие между данными реакциями, и в какой момент размер молекулы силоксановой природы начинает оказывать критическое влияние на эффективность используемой каталитической системы?

2) В Разделе 3 подчёркивается, что единственным параметром химического процесса, позволившем добиться увеличения скорости окисления метильных групп в молекулах толилсилоксанов, является использование добавки гексафторизопропанола, однако разница в условиях **C** и **C1-C3** заключается не только в применении добавки данного соединения, но в использовании принципиально иной системы растворителей, отличной от чистого ацетонитрила, который использовался практически во всех описанных ранее превращениях. Вероятно, допустимый объем автореферата не позволяет включить результаты всех оптимизаций, однако необходимость замены ацетонитрила на дихлорэтан или систему уксусная кислота/хлороформ неочевидна.

Стоит отметить, что заданные вопросы носят дискуссионный характер и ни в коей мере не преуменьшают достоинств работы. Исходя из материалов автореферата, считаю, что работа Гончаровой И.К. является законченным диссертационным исследованием, выполненным на высоком уровне. По актуальности, научной новизне, практической значимости, количеству публикаций по теме исследований работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 №842, а ее автор, Гончарова Ирина Константиновна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник
Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30)
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН),
кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия)

119991 Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: (499) 137-29-44
E-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

Кашин Алексей Сергеевич

2 ноября 2023 года

Подпись с.н.с., к.х.н. Кашина А.С. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.