

Отзыв

на автореферат диссертации Гончаровой Ирины Константиновны на тему «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.

Представленная диссертационная работа посвящена разработке универсального метода функционализации кремнийорганических соединений (КОС), имеющих в своем составе связи Si-H- и C-H. За основу взят метод каталитического аэробного окисления. Автор убедительно объясняет причины такого выбора, приводя недостатки остальных существующих методов модификации органических и кремнийорганических соединений. Эти недостатки связаны с применением жестких условий проведения процессов (высоких температур и давления), а также дорогих, токсичных и агрессивных реагентов – кислот, оснований, окислителей, переходных металлов, что недопустимо для КОС с лабильными Si-X-связями (где X = O, Cl, N, C).

По сравнению с этими методами [M]-/органокатализируемое аэробное окисление имеет ряд очевидных преимуществ. Во-первых, с точки зрения зеленой химии – в данном случае мы имеем дело не с токсичными и агрессивными реагентами, а с безвредным кислородом (и даже с кислородом воздуха), а во-вторых, предлагаемый способ не требует жестких условий проведения процесса. Реакции зачастую протекают гладко и селективно даже при комнатной температуре. Эти преимущества были обнаружены и использованы при модификации (окислении) органических соединений. В данной работе автор успешно применил этот метод к аэробному окислению Si-H- и C-H-групп, входящих в состав кремнийорганических соединений.

Наиболее эффективные каталитические системы, применяемые при аэробной функционализации органических соединений, состоят из комбинаций металло- и органокатализаторов. Поэтому изначально были взяты доступные и проверенные органокатализаторы ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$; PhSH ; $\text{PhC}(\text{O})\text{H}$; NHPI – *N*-гидроксифталимид; NHSI – *N*-гидрохисукцинимид и соли переходных металлов, которые имеют две или более устойчивые степени окисления (Cr^{n+} , Mn^{n+} , Fe^{n+} , Co^{n+} , Ni^{n+} , Cu^{n+} , Ce^{n+} , $n = 1-4$) и на их основе экспериментальным путем выявлены четыре наиболее эффек-

тивные каталитические системы (A) $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (B) $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (C) $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (D) $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$ в реакциях аэробного окисления Si–H- и C–H- групп.

В результате проделана очень большая работа и убедительно продемонстрирован синтетический потенциал разработанного метода функционализации КОС. Было показано, что варьированием применяемых каталитических систем и условиями проведения процесса (подбором растворителей и их соотношения и температуры) можно успешно модифицировать даже самые «проблемные» объемные субстраты.

Кроме того, на отдельных примерах продемонстрирована возможность проведения аэробного окисления воздухом, а не концентрированным кислородом. Время процесса при этом увеличивается, но конверсия достигается почти количественная. С экономической точки зрения такой процесс во многих случаях может оказаться более предпочтительным.

К положительным качествам автора следует отнести настойчивость в достижении цели. Так, при получении неудовлетворительных результатов, как это имело место при использовании системы C при окислении «проблемных» субстратов **5p**, **5v**, **7c**, **7h**, **9b** автор (несмотря на обилие исходных соединений) не исключает эти субстраты из своей работы, а варьируя условия, добивается их количественной конверсии. Оставляют также приятное впечатление попытки автора объяснить полученные результаты, хотя при проведении таких многофакторных процессов сделать это очень трудно.

Необходимо также отметить, что работа изложена и выверена очень аккуратно. В ней практически отсутствуют опечатки, лишь в одном месте (стр. 5) пропущен предлог «к».

К незначительным замечаниям можно отнести следующее:

1. В тех случаях, когда критикуются существующие методы модификации органических и кремнийорганических соединений, где отмечается использование дорогих, токсичных, агрессивных и коммерчески недоступных соединений (стр. 4,5), неплохо было бы привести хотя бы 2÷3 примера таких соединений;
2. Слова «трудно разделяемая», карбонил-содержащие» следует писать слитно. Это сложные слова. Подобные неточности имеются и в других местах автореферата;
3. Работа посвящена разработке метода функционализации КОС. Однако, помимо этого она содержит большой и обстоятельный раздел по дальнейшей модифи-

кации уже функционализированных КОС. Это в еще большей степени показывает потенциал разработанного авторами метода.

Но это мелочи оформительского характера никак не влияющие на качество и значение представленной работы. С разработкой этого метода данное направление – функционализация КОС фактически не имеет границ для расширения.

Представленная диссертационная работа Гончаровой И.К. «Аэробное окисление Si-H и C-H-групп: метод функционализации кремнийорганических соединений» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Гончарова Ирина Константиновна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Д.х.н. Асаченко Андрей Федорович,
Заведующий лабораторией органического катализа
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
09.11.2023 г.



Почтовый адрес:
119991, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: 8(495)-647-59-27. E-mail: aasachenko@ips.ac.ru

Подпись А.Ф. Асаченко заверяю:

Учёный секретарь ИНХС РАН д.х.н.  Костина Ю.В.

