

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной работе

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»



Е. В. Лебедева

2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» 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.

Уникальные свойства кремнийорганических соединений и их значение для народного хозяйства общеизвестны. Они используются для производства полимеров, каучуков, резин, смазок, кремнийорганических жидкостей и эмульсий; кремнийорганические соединения они применяются в косметике, бытовой химии, лакокрасочных материалах и моющих средствах. Высокие эксплуатационные характеристики и безопасность применения сделали кремнийорганические соединения незаменимыми во многих областях, в том числе в оборонной промышленности. Развитие кремнийорганических технологий сейчас укрепляет технологический суверенитет государства. Исходя из этого, диссертационная работа Гончаровой Ирины Константиновны, цель которой заключалась в разработке универсального, препаративного и селективного метода Si-H- или C-H-функционализации широкого ряда кремнийорганических соединений с применением [M]-/органокатализируемого аэробного окисления, является актуальным и перспективным исследованием, способствующим развитию элементоорганической химии, а также разработке новых синтетических методологий. Полученные результаты имеют практическую и теоретическую значимость.

Диссертационная работа Гончаровой И. К. выполнена в классическом стиле и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Экспериментальная часть диссертационной работы содержит подробное описание методик синтезов, проведенных диссертантом. Работа изложена на 230 страницах машинописного текста, библиография насчитывает 272 наименования.

Материал излагается в следующем порядке. Автор сначала обозначает общую глобальную задачу – расширение ассортимента кремнийорганических соединений (КОС) и продуктов на их основе. Для этого необходимо вводить в состав уже существующих КОС «полярные» группы, поскольку, как справедливо указывает автор, в настоящее время имеется сравнительно небольшой перечень органических заместителей при атоме кремния в соединениях, которые нашли практическое применение. Вводить функционализированные органические заместители к атому кремния можно либо взаимодействием/элементоорганического реагента, содержащего функциональную группу, с кремнийорганическим субстратом, имеющим при Si-атоме лабильную реакционноспособную группу (H, Cl, OR, NR₂), либо химической модификацией непосредственно органического заместителя при атоме кремния.

Далее следует анализ всех существующих методов получения функционализированных КОС с выявлением их недостатков. В частности отмечается, что модификация органических заместителей в составе КОС путем введения в них функциональных групп (–OR, –NR₂, –C(O)R, –C(O)OR, –C(O)NR₂ и др.) требует, как правило, достаточно жестких условий и применения дорогих, токсичных и «агрессивных» реагентов, то есть условий в которых связи Si–X и Si–C нестабильны. Здесь автор отмечает, что это относится и к силанолам. Если они являются продуктами подобной модификации, а значит находятся в такой агрессивной реакционной среде, то они тоже будут претерпевать распад, поскольку такие соединения в своем большинстве являются довольно нестабильными соединениями.

Можно было бы использовать для модификации органических заместителей в составе КОС методы функционализации органических соединений, которые хорошо известны и отработаны. Но поскольку в данном случае исходные соединения имеют в своем составе не только органические заместители, но и кремневую часть с лабильными Si–O-, Si–Cl-, Si–N- и Si–C-связями, то и здесь возникают те же проблемы – «жесткие» условия проведения реакций и агрессивные реагенты, что делает эти методы неприемлемыми для данной цели. И автор приходит к необходимости

перехода к каталитическим методам функционализации КОС и в качестве такого метода выбирается аэробное окисления, позволяющее «мягко» и селективно окислять группы Si–C и Si–H и приступает к достижению поставленной цели: «разработка универсального, препаративного и селективного метода Si–H- или C–H-функционализации широкого ряда кремнийорганических соединений с применением [M]-/органокатализируемого аэробного окисления». Логическая цепочка рассуждений диссертанта выстроена грамотно и убедительно.

Необходимо отметить, объем выполненной диссертантом экспериментальной работы, значительно превышающий объем, достаточный для соискания ученой степени кандидата наук. В изучаемых реакциях опробованы силоксаны самого различного строения – линейные, циклические, разветвленные, каркасные и содержащие в качестве заместителей у атомов кремния (помимо окисляемого водорода) метильные, этильные, фенильные, диметилсилокси-, триметилсилокси-, триэтилсилокси-, метилдиизобутилсилокси-, триизобутилсилокси-, карбоксифенильные группы. По самым приблизительным подсчетам в работе получено около 120 соединений, большинство из которых ранее не были описаны в литературе. Диссертант не ограничился изучением непосредственно процесса аэробного окисления субстратов с Si–H и C–H-связями, и дополнительно провел работу по модификации полученных соединений с карбоксильной группой с получением амидов, сложных эфиров и тиоэфиров кремнийсодержащих карбоновых кислот, тем самым убедительно продемонстрировав синтетический потенциал разработанных методов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Структура полученных соединений надежно подтверждена комплексом современных физико-химических методов анализа, включая спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , а также гетероядерные 2D методики; ИК-спектроскопию; масс-спектрометрию с электрораспылительной ионизацией, гель-проникающую хроматографию монокристалльный рентгеноструктурный анализ.

Результаты выполненных автором исследований опубликованы в 5 статьях в ведущих международных химических журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, включая общехимические журналы Journal of the American Chemical Society и Green Chemistry. Результаты апробированы в ходе выступлений на общенациональных и международной конференциях. Положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Принципиальных замечаний по работе нет. В качестве незначительных замечаний можно отметить следующее:

- На стр. 6–13, 70–78, 101–125 раздельно или через дефис написаны сложные слова, и наоборот, присутствуют слова, которые должны быть написаны раздельно;
- В тексте встречаются не совсем удачные фразы: на стр. 8 «...методы имеют ряд ограничений ...пригодны для получения лишь симметричных п-карбоксихенилсилксанов/силанов. В данном случае слово симметрия неуместно. На стр. 20 сказано ... «коммерчески и синтетически доступны». Уж если доступны коммерчески, то конечно доступны и синтетически. На стр. 60 «... немаловажным является селективность метода, а также возможность легкого отделения целевого продукта от реакционной массы...». Немного неудачное описание значимости селективности и выделения продукта.
- На стр. 72 представлен первый рисунок (рис. 3.6), относящийся к синтетической части. На нем приведены формулы полученных продуктов – силанолов, содержащих у кремния метильные и этильные группы, из чего можно заключить, что они стабильны в данных условиях проведения процесса. Но в тексте об этом ничего не сказано.
- В экспериментальной части в ряде случаев заявлена степень конверсии 1% (таблицы 4.1–3, 4.5, 4.13–15, 4.20–23, 4.26–29). Какова точность используемых для определения конверсии методов?

Сделанные замечания не ставят под вопрос общее высокое качество данной работы и значимость полученных результатов.

Таким образом, представленная к защите диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, а разработанные на основании выполненных исследований положения можно квалифицировать как научное достижение в области элементоорганической химии. По актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа «Аэробное окисление Si-H и C-H групп: метод функционализации кремнийорганических соединений» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Гончарова Ирина Константиновна, безусловно, заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Материалы диссертационной работы Гончаровой Ирины Константиновны рассмотрены на заседании Кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»; отзыв обсужден и единогласно одобрен (протокол № 13/6/8-02-08 от 16.10.2023).

Отзыв подготовили:

к.х.н., доцент Кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Каткова Светлана Александровна

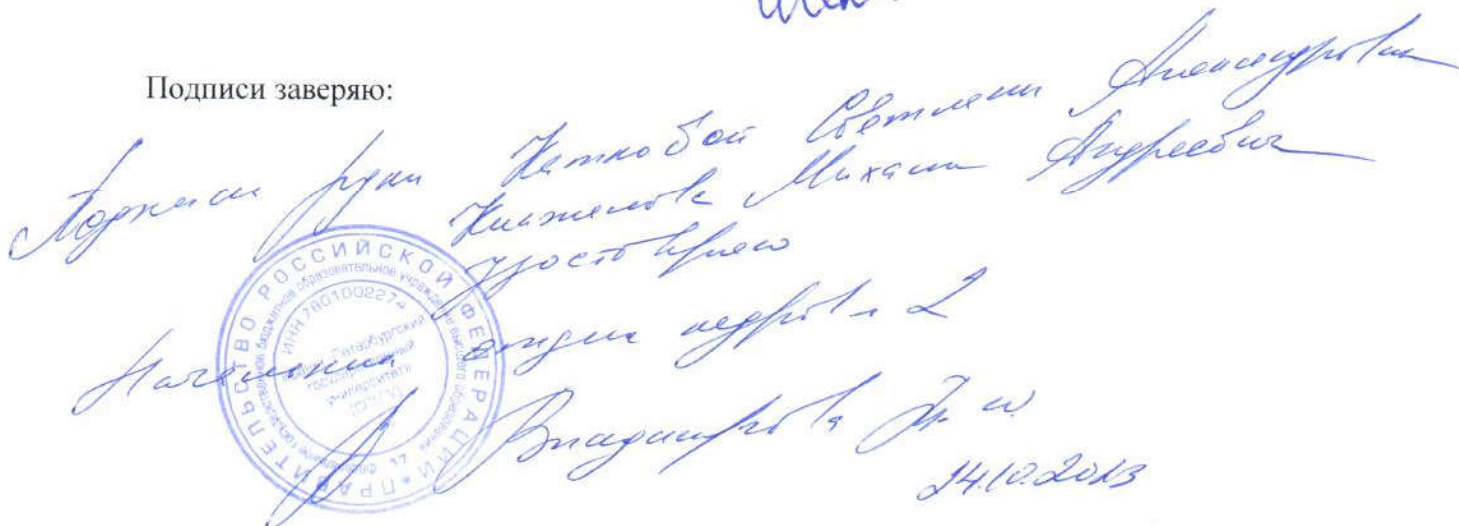


д.х.н., доцент Кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Кинжалов Михаил Андреевич



Подписи заверяю:



Ирина Константиновна Гончарова
Светлана Александровна Каткова
Михаил Андреевич Кинжалов
24.10.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru