

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело №

решение диссертационного совета от 14 ноября 2023 № 29

О присуждении Гончаровой Ирине Константиновне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Аэробное окисление Si–H- и C–H-групп: метод функционализации кремнийорганических соединений» по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений принята к защите 31 августа 2023 г. (протокол заседания №22) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, приказ о создании диссертационного совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Гончарова Ирина Константиновна, 16 июля 1995 года рождения.

В 2018 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» г. Москва.

В период подготовки диссертации Гончарова Ирина Константиновна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2018 по 2022 год, в настоящее время работает в группе при дирекции №134 функциональных соединений элементов IV группы в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация «Аэробное окисление Si–H- и C–H-групп: метод функционализации кремнийорганических соединений» выполнена в в группе при дирекции №134 функциональных соединений элементов IV группы Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Научный руководитель** – кандидат химических наук, **Арзуманян Ашот Вачикович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, группа при дирекции №134 функциональных соединений элементов IV группы, руководитель группы, старший научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:**

**Зайцев Кирилл Владимирович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, лаборатория биологически активных органических соединений, ведущий научный сотрудник,

**Ферштат Леонид Леонидович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук», лаборатория азотсодержащих соединений (№19), заведующий лабораторией

**дали положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, подписанном и.о. проректора по научной работе Лебедевой Еленой Витальевной (заключение составлено Катковой Светланой Александровной, кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и Кинжаловым Михаилом Андреевичем, доктором химических наук, доцентом кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»), указала, что диссертационная работа Гончаровой Ирины Константиновны полностью соответствует

требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Гончарова Ирина Константиновна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений. Отмечается, что работа Гончаровой И.К. является актуальным и перспективным исследованием, способствующим развитию элементоорганической химии, а также разработке новых синтетических методологий.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 5 работ. В опубликованных работах содержится информация о разработанных каталитических системах для аэробной функционализации кремнийорганических соединений, в частности, гидридсиланов и *n*-толилсиланов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Arzumanyan A.V. Aerobic Co or Cu/NHPI-catalyzed oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols / Arzumanyan A.V., **Goncharova I.K.**, Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A. // Green Chem. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1467-1471.
2. **Goncharova I.K.** Aerobic Co-/N-Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of *p*-Tolylsiloxanes to *p*-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials / Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – № 5. – P. 2143-2151.
3. **Goncharova I.K.** Complementary Cooperative Catalytic Systems in the Aerobic Oxidation of a Wide Range of Si–H-Reagents to Si–OH-Products: From Monomers to Oligomers and Polymers / Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Novikov R.A., Volodin

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. **Бурькиной Юлии Владимировны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук и **Ананикова Валентина Павловича**, доктора химических наук, академика РАН, заведующего отделом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук; 2. **Шириняна Валерика Зармиковича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. 3. **Кашина Алексея Сергеевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. 4. **Крылова Игоря Борисовича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук и **Иловайского Алексея Игоревича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. 5. **Асаченко Андрея Федоровича**, доктора химических наук, заведующего лабораторией органического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что диссертационная работа Гончаровой И.К. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе осуществлена разработка новых методов жидкофазной аэробной функционализации кремнийорганических соединений с получением силанолов и

*n*-карбоксивенилсиланов. Исследование является важным вкладом в химию кремнийорганических соединений. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. — Химия элементоорганических соединений.

В отзывах содержатся следующие вопросы и замечания:

1. Для полноценной оценки эффективности тестируемой каталитической системы в Таблице 1 следовало бы привести наряду с конверсией выходы целевого продукта.
2. В работе показано, что использование гексафторизопропанола в качестве со-растворителя приводит к сокращению времени реакции, понижению загрузки компонентов каталитической системы и увеличению выхода целевого продукта, однако в автореферате нет комментариев о роли данного компонента.
3. В Разделе 1 говорится о том, что каталитическая система на основе ацетата кобальта и *N*-гидроксисукцинимиды (Co/NHSI) оказалась неприменима к высокомолекулярным субстратам, при этом именно данная система была использована для окисления кремнийорганических соединений **1s** и **G<sup>2</sup>(Me)-H**, имеющих достаточно большую молекулярную массу и содержащих сходные с высокомолекулярными субстратами функции: SiMe<sub>2</sub>, SiMe<sub>3</sub>, протяжённые цепи 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?
4. В Разделе 3 подчёркивается, что единственным параметром химического процесса, позволившем добиться увеличения скорости окисления метильных групп в молекулах *n*-толилсилоксанов, является использование добавки гексафторизопропанола, однако разница в условиях С и С1-С3 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.

5. Во многих случаях (например, рисунки 3, 5, 7, 10, 11,12, 14) отсутствуют указания на то, каким образом определялась конверсия исходных соединений, либо выход продукта, либо и то, и другое вместе. Приведенный выход – это выход, определенный спектральными методами, или выход выделенного продукта?

6. Для соединения **2b** простое фильтрование дало выход 74% и чистоту 88%, что соответствует выходу чистого продукта 65%. В то же время колоночная хроматография, при которой потери заведомо выше, чем при простом фильтровании, дала выход 69%. Это различие связано с погрешностью метода определения чистоты или выход варьируется от опыта к опыту?

7. Стр. 11: «Эффективность системы... в меньшей степени зависит от электронных и стерических эффектов заместителей при Si-H- центре в субстрате, но в большей степени - от полярности реакционной смеси, особенно гидридсилана» - что имеется в виду?

8. Вывод 2 явно перегружен и трудно читается, его следовало бы разделить. Это же касается и вывода 4: получение полимеров и химическую модификацию следовало бы упомянуть отдельно.

9) 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.

**Выбор официальных оппонентов** обусловлен тем, что д.х.н. Зайцев К.В. и д.х.н. Ферштат Л.Л. являются крупными специалистами в области химии элементоорганических и органических соединений и катализа. **Выбор ведущей организации** обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» является одной из ведущих организаций в области элементоорганической химии и катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработана** экспериментальная методика жидкофазной аэробной [M]-/орган-

катализируемой функционализации кремнийорганических соединений, **предложены** каталитические системы для селективного синтеза силанолов и *n*-карбоксифенилсиланов в граммовых количествах, **доказана** перспективность метода [M]-/органокатализируемого аэробного окисления для функционализации кремнийорганических соединений, а также применимость силанолов для получения гантелеобразных и привитых полимеров, а *n*-карбоксифенилсиланов – для получения силоксан-содержащих амидов, сложных эфиров и тиоэфиров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**исследованы** закономерности протекания реакции аэробного окисления Si–H- и C–H-групп, а также установлена связь между типом каталитической системы (типом [M]- и органокатализатора), условиями реакции и природой субстрата; **изучена** применимость метода [M]-/органокатализируемого аэробного окисления к мономерным, олигомерным и полимерным субстратам с различным электронным и стерическим окружением (при реакционном центре) для получения кремнийорганических соединений различной степени функциональности и строения; **получены** *n*-карбоксифенилсиланы и другие O-функционализированные производные: гидрокси- и карбонил-содержащие арилсилоксаны.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**показана** возможность применения предложенных каталитических систем для синтеза O-функционализированных соединений в граммовых количествах; **предложены** каталитические системы для селективного синтеза промышленно важных продуктов, а именно бензойной и терефталевой кислот.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** были использованы современные методы физико-химического анализа (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;

**теория** построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

**идея базируется** на анализе большого числа публикаций, посвященных разработке каталитических систем для аэробного окисления, который был проведен в литературном обзоре, **использованы** известные подходы и методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам, **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**Личный вклад** соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: в анализе литературных данных, обсуждении и планировании задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, разработке методик синтеза новых соединений, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В своей работе Вы используете соль переходного металла, органические лиганды и, фактически, *in situ* формируется катализатор. Не думали ли Вы о том, что могут образовываться комплексы различного состава, которые могут являться каталитически активными? Не пробовали ли Вы заранее синтезировать в индивидуальной форме несколько таких комплексов и проверить, какой из них является каталитически активным. То есть выделенное и структурно охарактеризованное соединение (конкретно – индивидуальную форму) использовать вместо смеси?

2. По ходу Вашего доклада возник вопрос, откуда берется индукционный период (насколько стало понятно, это окисление  $Co^{2+}$  до  $Co^{3+}$ ).

Вы считаете, что Вашу реакцию ведет нитроксильный радикал. Если не добавлять в реакцию N-гидроксисукцинимид, а использовать только  $[Co]$ , способна ли будет такая каталитическая система окислять?



3. Если добавить к кобальту лиганды (например, фенантролин), возможно ли протекание реакции в отсутствие органо-катализатора?
4. Пробовали ли добавлять радикальные ловушки?
5. Как выглядит эксперимент аэробного окисления с точки зрения аппаратуры?
6. В вашей работе описаны сложные каркасные соединения. Как была установлена их структура?
7. В работе Вы сравниваете [Co] и [Cu]. Присутствует ли индукционный период в случае [Cu]? Какова загрузка катализаторов, а конкретно – [M]-катализаторов?
8. В последствии, когда Вы получаете олигомеры и полимеры, каким образом осуществляется процесс очистки (от [M])?
9. Если рассмотреть системы А и С, или В и D, то есть те системы, которые имеют одинаковые [Co]- или [Cu]-соли, но отличаются органо-катализатором, что каталитически меняется в такой системе? Почему работает то одна система, то другая?
10. Возник интерес по поводу асимметрического окисления. Возможно ли, взять три различных заместителя при Si-центре и асимметрически окислять с получением хирального силанола? Есть ли примеры таких работ?
11. Одно из преимуществ описанного метода – высокая селективность аэробного окисления. То есть, хорошо окисляются реакционные группы с низкой энергией связи – Si–H или бензильного типа. А Вы проводили оценку, какие типы групп можно окислять? Насколько широко может применяться этот метод? То есть, возможно, сначала будут селективно окисляться группы с низкой энергией связи, а потом с более высокой. Возможно ли это?
12. Какова энергия связи O–H в NHSI?
13. Гидроксисукцинимид и гидроксифталиимид после проведения реакции сохраняются или нет? Каков мольный процент по загрузке?

Соискатель Гончарова И.К. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. С точки зрения механизма, предполагается, что все-таки основной каталитически активной частицей является радикальная форма органокатализатора – нитроксильный радикал. Однако, вместе с этим мы

согласны, что в ходе процесса могут образовываться комплексы, которые могут являться каталитически активными и вступать в соответствующие реакции окисления. Мы проводили ЭПР эксперименты и действительно наблюдали образование нитроксильных радикалов. Что касается [M]-комплексов, которые образуются в процессе реакции, здесь есть несколько моментов. В процессе реакции [M] будет претерпевать стадии окисления и восстановления, и будет меняться его лигандное окружение. С тем, как протекает реакция, увеличивается доля продуктов реакции, которые в свою очередь могут выступать в качестве лигандов для комплексов. Мы пытались синтезировать комплексы, например, на основе ацетата кобальта и N-гидроксифталимида, однако такие комплексы оказались нестабильны, и выделить в чистом виде их не удалось.

2. Действительно, во время идукционного периода происходит образование перокси-комплексов кобальта, которые в дальнейшем могут участвовать в переносе атома водорода. Мы проводили ряд экспериментов, в которых использовали только металлокатализатор или только органо-катализатор, и отдельные компоненты каталитической системы не работают. Из литературы известно, что если повышать температуру, при использовании только N-гидроксисукцинимиды, то возможно образование его радикальной формы, однако температура такого процесса достигает 120 °С, а малостабильные продукты (силанолы) будут конденсироваться в таких условиях. Использование отдельно солей кобальта также не позволило получать целевые продукты с приемлемым выходом.

3. Мы использовали как различные соли кобальта, так и пробовали добавлять различные лиганды. Конверсии, если были, то не превышали 5%.

4. Мы пробовали использовать радикальные ловушки, и действительно, процесс ингибируется и в присутствии ТЕМПО, и в присутствии  $\gamma$ -терпинена.

5. Оптимизационные эксперименты мы проводим в каталитических пробирках: загружаем реагенты, продуваем кислородом, в качестве дополнительного источника кислорода используем камеру, заполненную кислородом. При использовании гексафторизопропанола реакцию возможно проводить в среде атмосферного воздуха, то есть без использования внешнего источника кислорода.

6. Структура соединений, в основном, была доказана с помощью комбинации методов 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, также для некоторых соединений есть данные рентгеноструктурного анализа, в том числе для каркасных производных.

7. Обычно у систем на основе [Cu] меньший индукционный период. Загрузка [M]-катализатора составляет 1% на одну функциональную группу.

8. Для очистки от [M] мы используем фильтрование через силикагель. Полимерные продукты растворимы в большинстве неполярных растворителей и хуже удерживаются, чем соли металла. В случае *n*-карбоксифенилсилоксанов нужна дополнительная стадия, поскольку металл может образовать комплекс с карбоксильной группой. Необходима предварительная обработка кислотой, после которой также проводится фильтрование через силикагель.

9. Если сравнивать системы, в которых одинаковые [M]-катализаторы, но разные органо-катализаторы, то в первую очередь соль металла необходима, чтобы позволить образовать радикальную частицу на основе органо-катализатора. Радикальная частица стабилизируется при наличии сопряженной системы, что влияет на каталитическую активность. Поэтому в зависимости от реагента большую активность проявляет N-гидроксифталимид или N-гидроксисукцинимид.

10. Исходя из предполагаемого механизма данного процесса, скорее всего, это невозможно, поскольку будет образовываться Si-центрированный радикал, и будет утеряна информация о хиральности, если это не будет какая-либо циклическая система.

11. Действительно, окисляются Si-H-связи и C-H-связи в бензильном положении. Также можно отметить, что в ряду продуктов, которые мы синтезировали, наблюдаются различные C-H-связи, которые остаются незатронутыми в процессе реакции. Это также можно косвенно подтвердить тем, что содержание продукта, например, при окислении Si-H-связи, остается неизменным в течение 5 дней, что можно объяснить как отсутствием гомоконденсации силанолов с образованием силоксановой связи, так и с отсутствием дальнейшего окисления метильных групп при атоме кремния.

12. Энергия диссоциации O-H-связи в N-гидроксисукцинимиде составляет

порядка 360-370 кДж/моль, что сопоставимо с энергией окисляемых связей, за счет чего этот катализатор и является активным в процессах окисления.

13. Загрузка органо-катализатора составляет от 10% до 20% на одну функциональную группу и действительно в литературе описано, что в случае N-гидроксифталимида разрушается имидный цикл, однако N-гидрохисукцинимид является более стабильным. Есть работы, в которых N-гидроксифталимид иммобилизуют на поверхности гетерогенного катализатора, и до 5 циклов такой катализатор сохраняет каталитическую активность.

На заседании 14 ноября 2023 года диссертационный совет принял решение за разработку метода аэробного окисления Si-H- и C-H-групп для функционализации кремнийорганических соединений присудить Гончаровой И.К. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 10 докторов наук по научной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» - 21, «против» - 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя  
диссертационного совета  
24.1.161.01, д.х.н.



*Любимов* Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.1.161.01, к.х.н.

*Ольшешская* Ольшешская Валентина Антоновна

14 ноября 2023