

«Утверждаю»

Директор ФГБУН

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

Российской академии наук,

д.х.н., член-корр. РАН

Иванов Владимир Константинович



2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Астахова Григория Сергеевича «Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксанных лигандов и их применение в катализе», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Актуальность темы. Развитие современных наукоёмких технологий опирается на изучение классов соединений, демонстрирующих исключительное разнообразие состава и строения, что определяет возможность управления необходимыми свойствами. Таким соединениям соответствуют металлоорганосилоксаны, а также их более редкие аналоги – металлоорганогермоксаны – соединения, содержащие неорганический металлоксидный остов в структуре органосилоксановых или органогермоксановых матриц. Эти Si- или Ge-содержащие матричные лиганды обладают структурной гибкостью, а также способны прочно удерживать ионы металлов и образовывать стабильные каркасные системы. Разработка способов управления структурой этих соединений открывает путь к получению многофункциональных материалов, как-то: тонких плёнок для создания диодов (например, WLED), фотопереключателей, электродов для Na-ионных аккумуляторов, (пре)катализаторов для процессов как тонкого, так и крупнотоннажного органического синтеза.

Новизна диссертационного исследования состоит в том, что диссертантом было показано влияние диазольных лигандов на образование Cu(II)-силсесквиоксанов, что позволило, в частности, синтезировать Cu_4Na_4 -фенилсесквиоксан с наибольшим содержанием *N,N*-лиганда – 4 молекулы 1,10-фенантролина в своём составе. Кроме того, соискателем впервые было получено семейство рубидийсодержащих медных силсесквиоксанов,

образующих непористые координационные полимеры. Автором также были проведены исследования по протеканию окислительных процессов, которые позволили впервые направленно выделить карбоксилатные производные металлосилескквиоксанов. Соискателем было также впервые получено семейство марганецсилескквиоксанов с 1,10-фенантролином и батофенантролином в своём составе, выявлено формирование димерных производных за счёт стэкинговых взаимодействий фенантролиновых лигандов. Кроме того, диссертанту удалось показать, что медьсодержащие комплексы и марганецсилескквиоксаны проявляют каталитическую активность в ряде процессов.

Значимость для науки и практики полученных результатов. При изучении реакций самосборки медных силескквиоксанов в присутствии ионов Cs и Rb соискателю удалось получить семейство 1D-3D координационных полимеров, что позволяет расширить направления исследований по созданию металл-органических координационных полимеров (MOF) на основе металлосилескквиоксанов. Диссертантом была выявлена высокая каталитическая активность медьсилескквиоксанов в реакциях C-O арилирования по Чану-Эвансу-Ламу, что расширяет существующие возможности использования металлосилескквиоксанов в качестве (пре)катализаторов в реакциях тонкого органического синтеза. Каталитическая активность медьсодержащих силескквиоксанов в окислительной функционализации углеводородов перспективна для получения важных соединений. В частности, перспективна переработка ископаемого углеводородного сырья с образованием кетон-спиртового масла (KA oil) – исходного субстрата для синтеза полимерных материалов. Также в работе соискателем была выявлена каталитическая активность медьсилескквиоксанов в реакции гидрокарбоксации алканов пероксидом водорода в присутствии угарного газа, что существенно в рамках развития «зелёных» подходов в промышленности. Кроме того, выявленная высокая каталитическая активность марганецсилескквиоксанов в реакции окислительного амидирования перспективна для получения ряда биологически активных молекул и фармсубстанций, содержащих в своём составе амидный фрагмент.

Материал диссертации изложен в традиционной форме. Работа включает в себя введение, обзор литературы, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть и список литературы. Обсуждение результатов содержит три главы, из которых третья глава включает в себя ещё пять разделов. Диссертация изложена на 219 страницах машинописного текста, содержит 190 рисунков, 19 таблиц и 304 наименования в списке процитированной литературы.

Во *введении* соискатель достаточно ёмко показал актуальность работы, степень разработанности темы, цели работы, её научную новизну и практическую значимость.

Обзор литературы состоит из 5 разделов. В первом разделе описаны общие принципы и подходы по синтезу металлосилсесквиоксанов. Вторым раздел посвящён исключительно марганецсилсесквиоксанам, где представлены способы их синтеза, строения и выявленным магнитным или фотоэлектрическим свойствам. В третьем разделе кратко и достаточно ёмко представлена тема реакции кросс-сочетания по Чану-Эвансу-Ламу. Четвёртый раздел посвящён "неклассическим" способам синтеза амидов, в том числе и с использованием медьсодержащих металлосилсесквиоксанов в качестве катализаторов. В пятом разделе показаны общие способы окислительной функционализации алканов, включая и каталитические активные металлосилсесквиоксаны и металлогермесквиоксаны.

Глава «*Обсуждение результатов*» содержит 3 раздела. В первом разделе обсуждаются особенности получения Cu(II) -сил- и гермесквиоксанов при использовании N,N -лигандов, влияние сольватов и инкапсулирующих анионов Cl^- и молекул воды на структуры синтезируемых комплексов, происходящие окислительные процессы в ходе самосборки каркасов, влияние катионов щелочных металлов рубидия и цезия на образование 1D-3D координационных полимеров. Для каждого полученного комплекса достаточно ёмко описаны их строение. Второй раздел посвящён синтезу марганецсодержащих металлосилсесквиоксанов, показано влияние сольватных систем, инкапсулирующих анионов Cl^- и диазольных лигандов на строение полученных комплексов, а также окисления *in situ* ионов марганца в ходе реакций самосборки каркасов. Рассмотрены образующиеся надмолекулярные структуры. Третий раздел содержит обсуждение каталитических исследований, разделённый в свою очередь на 5 подразделов. В первом подразделе представлены результаты изучения окисления алканов и спиртов с использованием полученных Cu(II) -каркасных соединений в качестве катализаторов, приведены кинетические кривые и данные этих процессов, а также даны объяснения полученных данных исходя из кинетических значений и параметров селективности реакций. Вторым подразделом кратко рассматривается теоретическую зависимость активности медных металлосилсесквиоксанов от их строения в реакции окисления пероксидом водорода алканов. Третьим подразделом содержатся результаты каталитического гидрокарбоксилирования циклоалканов угарным газом и пероксидом водорода. В четвёртом разделе представлены результаты каталитического скрининга медных металлосилсесквиоксанов в реакции C-O арилирования карбоновых кислот по Чану-Эвансу-Ламу. Пятый раздел содержит описание экспериментов по изучению

марганецсилсеквиоксанов в качестве катализаторов в реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов.

В заключительной части сформулированы логично непротиворечивые *выводы* диссертационного исследования. **Научные положения, выводы и рекомендации**, сделанные соискателем, сформулировано достаточно чётко и обоснованы.

В *экспериментальной части* описаны методики синтеза комплексов, способы установления их состава и строения, а также способы идентификации продуктов каталитических превращений и их состава и/или строения.

Несмотря на то, что материал диссертационного исследования изложен достаточно лаконичным языком, а также научно непротиворечив, к данной работе имеются следующие **замечания**:

1. Мелкий шрифт текста и размер рисунков, представленных в автореферате, затрудняет восприятие материала и делает рисунки неинформативными.
2. Большинство соединений получены с низким выходом (например, 7% для соединения 17). При этом в тексте диссертации нет информации о том, что содержится в маточном растворе, и возможно ли образование других продуктов реакции. В связи с этим, остаются открытыми вопросы о воспроизводимости синтезов с низкими выходами, и какие методы и подходы можно применить для увеличения выхода целевого продукта.
3. В ряде соединений реализуются водородные связи между лигандами, однако анализу водородных связей уделено недостаточно внимания. В структуре соединения 7 обнаружена короткая O-H...O внутримолекулярная водородная связь с расстоянием донор-акцептор 2.4821(15) Å, что является интересным предметом для обсуждения, например с точки зрения локализации протона и оценки влияния нековалентных взаимодействий при процессах самосборки исследуемых соединений.
4. Медьсодержащие силсеквиоксаны 1,2,7,20,21,23 и 27 рассматриваются в качестве катализаторов в гомогенных процессах окисления алканов и спиртов. Вместе с тем в работе используются растворы данных соединений в ацетонитриле, а строение комплексов в растворе не исследовалось. Таким образом, справедливо говорить о том, что перечисленные соединения являются прекурсорами реальных каталитических систем. Аналогичные замечания касаются и реакций окислительного гидрокарбокислирования циклоалканов, C-O арилирования Чана-Эванса-Лама, окислительного амидирования спиртов и альдегидов медьсодержащими и марганецсодержащими соединениями.

5. Какие из полученных результатов представляют наибольший интерес с точки зрения перспектив дальнейшего развития химии каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксанных лигандов?

Однако указанные комментарии и замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

В соответствии с паспортом специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки) диссертантом были выполнены исследования по следующим пунктам: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов». Таким образом, содержание диссертации полностью соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание работы.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Результаты работы Астахова Григория Сергеевича могут быть использованы в научной деятельности следующих центров: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Института неорганической химии СО РАН, Санкт-Петербургского государственного университета, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, а также в других исследовательских организациях, занимающихся изучением химии металлокомплексов, в области катализа и создании органическо-неорганических гибридных материалов.

Заключение. На основании рассмотрения диссертации Астахова Григория Сергеевича по теме «Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксанных лигандов и их применение в катализе», автореферата диссертации и опубликованных автором работ можно заключить, что диссертационное исследование является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи по изучению влияния различных N,N -лигандов и ионов щелочных металлов цезия и рубидия на образование металлосилсесквиоксанов, состоящих из двух типов переходных металлов – меди и марганца, в результате чего получены ранее не описанные каркасные соединения, обладающие важными каталитическими свойствами, имеющие значение для получения химических соединений с высокой добавленной стоимостью, а также для получения активных фармацевтических субстанций с амидным

фрагментом в своём составе. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного Ученым советом РУДН протокол № 12 от 23.09.2019 г., а её автор, Астахов Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв составлен заведующим лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе, доктором химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия Приходченко Петром Валерьевичем.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе в ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, протокол № 6 от 7 июня 2023.

Заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН "Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук", доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Приходченко Петр Валерьевич

9 июня 2023 г.

Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, ФГБУН "Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук", Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе.

Тел. +7-495-952-07-87

Электронная почта: info@igic.ras.ru, prihman@gmail.com

