

## ОТЗЫВ

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

Каркасные металлосилсесквиоксаны – интенсивно исследуемая ведущими научными группами группа металлокомплексов с широкими возможностями варьирования молекулярных и супрамолекулярных архитектур за счет изменения комбинаций металлов и привлечения лигандов с различными донорными сайтами. Калейдоскопическое разнообразие этих соединений позволяет наблюдать для них различные фотофизические и магнитные эффекты (поведение лантанидных термометров, одномолекулярных магнитов и спиновых стекол). Крупнейшей областью изучения таких соединений является исследование их каталитических свойств. Большой интерес представляют редкие аналоги металлосилсесквиоксанов – металлогермесквиоксаны, характеризующиеся склонностью к образованию принципиально других типов молекулярной геометрии.

В работе Астахова Г.С. получено и охарактеризовано 35 металлосил- и гермесквиоксанов, обладающих как молекулярным, так и надмолекулярным строением. Отмечены различные формы нековалентных взаимодействий, приводящих к образованию координационных 1D-3D полимеров, в том числе необычные стэкинговые взаимодействия. Соискателем были исследованы две группы соединений – медь- и малораспространенные марганецсодержащие каркасы. Получены первые примеры металлосилсесквиоксанов, демонстрирующих эффект элиминирования органической группы от атома кремния, по сути, это означает возможный подход к исследованию нового типа реакционной способности и принципов самосборки каркасов. В прикладном отношении диссертация вносит важный вклад в исследование катализа различных востребованных процессов органического синтеза, причем исследования активности в гидрокарбосилировании углеводородов, и реакциях сочетания по Чану-Ламу выполнены для металлосилсесквиоксанов впервые.

Существенные недостатки в работе отсутствуют, в качестве замечания можно отметить опечатку (стр. 15) в составе соединения 23 – реально это соединение содержит четыре иона цезия.

Приведённое замечание не влияет на общую положительную оценку исследования диссертанта, которое представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Квалификация работы подтверждена публикацией 6 статей в международных рецензируемых научных журналах, а также апробацией на 4 международных и всероссийских конференциях. Представленная работа вносит существенный вклад в развитие химии каталитически активных металлокомплексов и дизайн надмолекулярных структур.

В соответствии с паспортом специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки) соискателем выполнены исследования по 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». Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в 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).

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории гидридов металлов ФГБУН  
Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Филиппов Олег Андреевич  
Контактные данные:  
Тел.: +7-499-135-64-48  
Эл. почта: h-bond@ineos.ac.ru

26 июня 2023 года

Доктор химических наук по  
специальностям:  
02.00.04 – Физическая химия соединения  
02.00.08 – Химия элементоорганических  
соединений

Адрес места работы:  
Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова,  
д. 28, стр. 1.  
Тел. +7-499-135-92-02  
Эл. почта: larina@ineos.ac.ru  
Web-сайт: <https://ineos.ac.ru/>

26 июня 2023 года

Подпись Филиппова О.А. заверяю

Учёный секретарь ИНЭОС РАН  
кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **Астахова Григория Сергеевича** «Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксаноxyлигандов и их применение в катализе», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химически науки).

Представленная диссертационная работа является комплексным исследованием в области металлосодержащих сил- и гермисесквиоксанов, то есть каркасных оксо-кластеров на основе кремния и германия, включающих в своем остове атомы переходных металлов. Автором работы были разработаны методы синтеза соединений такого типа, содержащих атомы меди и марганца в каркасе. Также было изучено влияние присутствующих N,N-лигандов и ионов щелочных металлов, а также инкапсулированных агентов, таких как молекулы воды или хлорид-ионы, на закономерности структурообразования, и, в частности, нуклеарность образующихся полиэдрических структур. В ходе этого исследования 35 полученных соединений были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурных исследований, кроме того, были установлены закономерности образования супрамолекулярных ассоциатов на основе этих каркасных структур. Далее был проведён каталитический скрининг полученных комплексов в различных реакциях органического синтеза, таких как окислительная функционализация углеводородов, гидрокарбокислирования углеводородов, реакции C–O арилирования бензойных кислот, также окислительного амидирования спиртов и альдегидов.

В целом, работа представляет собой глубокое разноплановое исследование. Каких-то серьезных недостатков обнаружить не удалось. Однако следует отметить, что в текст встречаются опечатки. Кроме того, по результатам проделанной работы хотелось бы получить некий обобщающий вывод.

Приведённые замечания никоим образом не влияют на итоговую высокую оценку исследования, проведенного Г.С. Астаховым. По результатам этого исследования было опубликовано 6 статей в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах. Также работа прошла апробацию на 4 международных и всероссийских конференциях. Представленная работа вносит вклад в развитие химии каркасных комплексов и их применении в качестве каталитических систем.

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

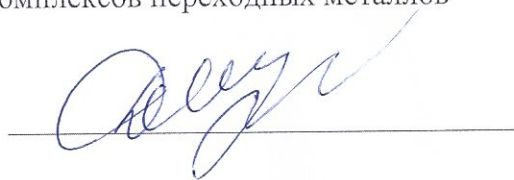
и материалов на их основе»; п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов». Таким образом, содержание автореферата полностью соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям установленным в 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).

Старший научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов

ИНЭОС РАН

Муратов Дмитрий Викторович,



доктор химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,

Контактные данные: Тел.: +7-499-135-93-67 Эл. почта: muratov@ineos.ac.ru

Место работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1. Телефон +7 (499) 135-92-02

«26» июня 2023 г.

Подпись Муратова Д.В. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.

## ОТЗЫВ

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

Каркасные металлосилсесквиоксаны – семейство элементоорганических металлокомплексов с разнообразными типами молекулярных и супрамолекулярных архитектур, лигандов, в том числе дополнительных органических, и комбинациями металлов. Разнообразие этих соединений позволило предложить для них различные области использования – катализ, дизайн молекулярных магнетиков, анодных материалов, антипиренов, люминесцентных объектов. Значительно более редкие аналоги металлосилсесквиоксанов – металлогермесквиоксаны, как правило, образуют принципиально отличные типы структур. До проведения данного исследования эти соединения изучались только как молекулярные магниты (спиновые стекла) и прекатализаторы.

В работе Астаховым Г.С. получено более 30 металлосил- и гермесквиоксанов, а также координационных полимеров на их основе. Это количество, учитывая сложность получения монокристаллов этих соединений и их рентгеноструктурных исследований, указывает на высокую результативность работы соискателя. В работе представлены два основных направления – медь- и марганецсодержащие каркасы. Получены первые примеры металлосилсесквиоксанов с рекордно высоким содержанием органического лиганда (4 фенантролина в одном каркасе), исследованы случаи структурных перегруппировок в ряду медьсесквиоксанов, включая случаи окисления сольватов до фрагментов, способных в дальнейшем выступать в качестве лигандов при самосборке комплексов. Несомненной удачей и заслугой соискателя является получение семейства марганецсилсесквиоксанов – весьма редких примеров этого класса соединений (до 2021 г в литературе были

представлены лишь 6 примеров таких комплексов). В прикладном отношении диссертация также производит положительное впечатление – показана высокая активность медь- и марганецсодержащих каркасных катализаторов в различных востребованных процессах: окислении и гидрокарбоксилировании углеводородов, окислительном амидировании и реакциях сочетания по Чану-Ламу. Отдельно стоит упомянуть о достигнутом автором рекордном выходе (45%) продуктов окисления циклогексана перекисью водорода в присутствии одного из полученных катализаторов.

Существенные недостатки в работе отсутствуют, в качестве замечания можно отметить отсутствие общего вывода о закономерностях каталитической активности исследованных соединений. В частности, из представленных результатов можно заключить, что фенантролинсодержащие марганецсилсесквиоксиды уступают по активности катализаторам, не содержащим органические лиганды.

Приведённое выше замечание не влияет на общую положительную оценку исследования диссертанта, которое представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Квалификация работы подтверждена публикацией по теме исследования 6 статей в международных рецензируемых научных журналах, а также проведена апробация на 4 международных и всероссийских конференциях. Представленная работа, несомненно, вносит существенный вклад в развитие химии металлокомплексов и создание новых высокоэффективных гомогенных катализаторов.

В соответствии с паспортом специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки) соискателем выполнены исследования по 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». Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в 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).

Заведующий лабораторией  
высокомолекулярных соединений ФГБУН  
Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Сапожников Дмитрий Александрович  
Контактные данные:  
Тел.: + 7 499 702 58 70 (доб.: 1176)  
Эл. почта: ssddaa@ineos.ac.ru



26 июня 2023 года

Кандидат химических наук по  
специальности:  
02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:  
Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова,  
д. 28, стр. 1.  
Тел. +7-499-135-92-02  
Эл. почта: larina@ineos.ac.ru  
Web-сайт: <https://ineos.ac.ru/>

Подпись Сапожникова Д.А.



ПОДПИСЬ *Соловьева Р.А.*  
УДОСТОВЕРЯЮ  
ОТДЕЛ КАДРОВ ИЭОС РАН

Специалист по кадрам

*Куликова И.В.*

*26.06.2023*, Дата