

ОТЗЫВ

официального оппонента, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН»», д.х.н. Яхварова Дмитрия Григорьевича на диссертационную работу 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).

Неорганические и металлоорганические соединения, строение которых относится к каркасному типу, остаются в фокусе внимания исследователей как основа для создания материалов с широким спектром свойств. В этой связи системы на основе кремниевых подложек представляются привлекательными системами для изучения в виду того, что такие структуры не только образуют молекулы с нетривиальной геометрией, но и с распространённостью кремния как элемента на планете, что согласуется с концепцией устойчивого развития и тем самым является немаловажным фактором при выборе объектов для исследования с заданными характеристиками.

Поэтому диссертационная работа Астахова Г.С., цель которой заключается в разработке подходов к синтезу каркасных комплексов на основе сесквиоксановых лигандов, включая также влияние сольватной среды и диазольных лигандов на их строение и изучении реакционной способности полученных соединений в качестве катализаторов различных процессов, является **актуальной**. Исследование носит широкий характер, так как достаточно полно охарактеризованы полученные каркасные металлокомплексы и проведён их каталитический скрининг на нескольких реакциях: окислении алканов и спиртов,

гидрокарбоксилировании углеводородов, окислительном амидировании спиртов и альдегидов, реакции С-О кросс-сочетания бензойных кислот с арилбороновыми кислотами.

Показанный соискателем ряд способов получения каркасных металлосилсесквиоксанов разной нуклеарности, в том числе и гетеролептической природы, способы перехода от изолированных металлосилсесквиоксанов к 1D-3D металл-органическим координационным полимерам, а также обнаруженная высокая каталитическая активность в ряде реакций тонкого органического синтеза и важных процессов превращений углеводородов, является доказательством **практической значимости** исследования.

Структура диссертации построена стандартным способом и состоит из 219 страниц машинописного текста, содержит введение, обзор литературы, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть, список цитируемой литературы состоит из 304 наименований. В работе представлено 190 рисунков и 19 таблиц.

Обсуждению результатов предваряет литературный обзор, описывающий известные на сегодняшний день известные способы синтеза металлосилсесквиоксанов, а также их более редких аналогов – металлогермесесквиоксанов, а также – что немаловажно – существующие координационные полимеры как одномерные, так и двух- и даже трёхмерные с использованием силсесквиоксанов в качестве органическо-неорганических блоков. Отдельное внимание уделено марганецсодержащим металлосилсесквиоксанам, подчеркивая значимость и новизну работы диссертанта, что в свою очередь позволило определить направления исследований и постановку задач. Также в обзоре фигурирует краткое описание реакции кросс-сочетания Чана-Эванса-Лама и описание функционализации алканов. Довольно обширно представлена тематика синтеза амидов и подчеркнута актуальность дальнейших разработок методик по синтезу этих соединений. Сам раздел изложен достаточно грамотным научным языком и позволяет оценить вклад работы диссертанта в науку.

Обсуждение результатов состоит трёх основных разделов. Первые два раздела описывают структуры полученных медных металлосилсесквиоксанов и марганецсодержащих металлосилсесквиоксанов. Показано влияние таких лигандов, как TMEDA, этилендиамин, пиперазин, фенантролин. Выявлена роль органических растворителей и ионов тяжелых щелочных металлов цезия и рубидия на геометрию образующихся комплексов, что позволило получить впервые Rb-содержащие металлосилсесквиоксаны. Описано внедрение в структуру получаемых каркасов молекул или ионов и их влияние на геометрию комплексов. Описаны

окислительные процессы как диазольных лигандов, в результате чего показано нетривиальное окисление пиперизана в ходе самосборки медьсодержащего каркаса, так и таких сольватов, как *n*-бутанола и метанола, приводящих к образованию соединений с карбоксилатными производными, что позволило получить впоследствии направленным подходом формиатный и ацетатный Cu(II)-силескквиоксаны. Кроме того, выявлено спонтанное окисление ионов марганца со степени окисления 2+ до степени окисления 3+, что было подтверждено не только методом однокристалльных рентгеновских исследований, но и методом XANES. Третий раздел, посвященный изучению каталитической активности каркасов, в свою очередь состоит из пяти подразделов. В первом подразделе подробно представлена кинетика изучения окисления алканов, показано на основе анализа кинетических кривых участие гидроксильных радикалов в окислении циклогексана. Впервые получены высокие выходы окисления циклогексана пероксидом водорода с выходом в 45% при использовании Cu₄Rb₄-силескквиоксана. Также описаны чаще всего с практически количественными выходами окисления различных спиртов *трет*-бутилгидропероксидом. Во втором подразделе представлен способ теоретического предсказания активности Cu-силескквиоксанов в реакции окисления углеводородов. В третьем подразделе впервые продемонстрировано использование медных силескквиоксанов в качестве катализаторов в реакции гидрокарбоксилирования алканов. Четвёртый подраздел посвящён применению медных металлосилескквиоксанов в реакции кросс-сочетания, пятый – марганцевых металлосилескквиоксанов в реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов.

В экспериментальной части достаточно полно представлены методики синтеза каркасов, в приведённых таблицах приведены основные кристаллографические данные каркасов. Достаточно полно описаны методики каталитических экспериментов, приведены данные ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии полученных сложных эфиров и синтезированных амидов.

Несмотря на то, что работа в целом производит хорошее впечатление, по работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Необходимо более четко формулировать цель диссертационной работы.
2. Необходимо также отметить, чем обусловлен выбор хелатных N,N-лигандов и почему в работе не рассматриваются комплексы, образованные 2,2'-бипиридилем?

3. Иногда в работе встречается некорректное обозначение специальности «1.4.1 - неорганическая химия», а также использование английских и русских аббревиатур для одного соединения: DMF и ДМФА, DMSO и ДМСО, Phen и phen и т.д.

4. Также имеют место путаница и неточности в разделе 7. «Список сокращений и обозначений», например: «DMF = Dimethylformamide (Диэтилформамид)»

5. Название раздела 4. «Выводы» больше подходит под название «Основные результаты и выводы», так как некоторые пункты содержат простую констатацию фактов проведенных работ.

6. Немного странно видеть раздел 5. «Экспериментальная часть» после выводов диссертационной работы.

7. При синтезе медного каркаса **2** в структуре обнаружено не только нетривиальное наличие протонированного силанолятного фрагмента, но и второго фрагмента Si-O-H как результат отщепления, как полагают авторы, фенильной группы. Как авторы объясняют такое необычное превращение при комнатной температуре, помимо присутствия в системе CuCl_2 в качестве кислоты Льюиса?

8. В тексте диссертации присутствуют незначительные грамматические ошибки и опечатки, так, например, на странице 122, строка 6 должен быть номер соединения **34**, а не **35** как это написано в тексте.

Сделанные замечания в целом не носят принципиального характера и не влияют на оценку качества рецензируемой диссертации. Работа написана достаточно грамотным научным языком и логически, а также научно непротиворечива. Результаты исследований были опубликованы в рецензируемой научной периодике (*J. Organomet. Chem.*, *Inorg. Chem.*, *Inorg. Chem. Front.*, *Catalysts*, *Cryst. Growth Des.*) и их достоверность не вызывает сомнений. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Таким образом, можно сделать вывод, что диссертационное исследование Астахова Григория Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой установлены закономерности структурообразования Cu- и Mn-содержащих каркасных соединений и показана их роль как гомогенных катализаторов. Данная 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).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН»»

Яхваров Дмитрий Григорьевич

13 июня 2023 года

Контактные данные:

Тел.: +7-843-273-93-65

Эл. почта: yakhvar@iopc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 - физическая химия

Адрес места работы:

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

"Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», лаборатория металлоорганических и координационных соединений

Тел.: +7-843-273-93-65

Эл. почта: arbuzov@iopc.ru

Web-сайт: <http://iopc.ru>

13 июня 2023 года

