

ОТЗЫВ

официального оппонента, профессора кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», д.х.н. Карлова Сергея Сергеевича 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).

Каркасные металлоорганосилоксаны представляют собой соединения, в которых ионы 3d-металлов в элементоорганических матрицах удерживаются в структуре каркаса органосилоксановыми лигандами, которые обладают важной особенностью – структурной гибкостью. Соединения этого типа способны прочно удерживать ионы металлов и тем самым демонстрируют склонность к образованию стабильных каркасных структур. Такие лиганды можно рассматривать как универсальный инструмент для синтезов каркасных металлоорганосилоксанов, содержащих металлоксидные кластеры разнообразного строения, а также их ближайших аналогов – металлоорганогермсилоксанов. Разработанные к настоящему моменту различные методы синтеза каркасных металлосилоксанов, представляющих собой наноразмерные металлоксидные комплексы, окруженные объёмными органосилоксановыми лигандами, позволяют формировать каркасы с геометрией различного типа, содержащие ионы различных металлов. Преимущества каркасных металлосилоксанов состоят в том, что они позволяют в составе одной молекулы объединять 4–8 высокоспиновых ионов переходных металлов или лантаноидов, упорядоченных определённым образом, а также включать в состав молекулы атомы металлов различной природы. Таким образом, важным достоинством этих соединений является возможность образовывать высокоспиновые системы. Кроме того, биологическая инертность силоксановых фрагментов, обрамляющих металлоксидные кластеры, открывает возможность их использования в медицинской диагностике. Нельзя также не отметить, что данные соединения показали себя как высокоактивные гомогенные каталитические системы с высоким потенциалом перехода к гетерогенным катализаторам.

В этой связи диссертационное исследование Астахова Григория Сергеевича носит **актуальный** характер. Задача самой работы состояла в изучении факторов, влияющих на получение семейства медных и марганцевых комплексов, в том числе и гетеролептических, рационализация на базе полученных структур подходов к получению новых каркасных соединений. Кроме того, в качестве изучения реакционной способности каркасных металлокомплексов стояла задача проверки их свойств в совершенно разных, мало похожих друг на друга реакциях гомогенного катализа.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в том, что были предложены подходы «сужения» и увеличения нуклеарности металлов при синтезе каркасов с использованием как диазольных лигандов, комбинации систем растворителей и нагрева, подборе щелочных металлов – натрия, рубидия и цезия, что позволяет контролировать получение координационных полимеров на базе металлосилоксанов. Показано также, что синтезированные координационные соединения выступают (пред)катализаторами ряда реакций – окислительного амидирования, окисления спиртов, а также алканов пероксидом водорода, включая и высокие выходы в этом процессе, реакции получения сложных эфиров посредством кросс-сочетания, а также впервые в способе получения карбоксильных кислот из алканов при увеличении на один атом углерода исходных соединений в результате внедрения молекулы CO.

Структура диссертации выстроена традиционным способом и содержит 219 страниц машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка использованной литературы. Сам список цитируемой литературы содержит 304 наименования. Работа также содержит в своём составе 190 рисунков и 19 таблиц.

Литературный обзор посвящен анализу литературы в области получения каркасных металлосилесквиоксанов, включая и факторы, влияющие на формирование как надмолекулярных структур, так и координационных полимеров, что представляется логичным и обоснованным в случае постановки задачи получения металл-органических координационных полимеров на основе металлосилоксанов. Таким образом, можно заключить и о вкладе работы диссертанта в данную область. Также обзор литературы посвящен «неклассическим» способам получения амидов, обоснована важность дальнейших исследований в изучении реакции амидирования. Кратко предоставлен материал по реакции

Чана-Лама и окислению алканов и углеводов, что представляется оправданным в случае диссертации исключительно по специальности 1.4.1 «Неорганическая химия».

Следующий раздел работы как «Обсуждение результатов», объём которой составляет 79 страниц, достаточно логично структурирован. Первая часть раздела освещает способы получения медных металлосилесквиоксанов, в которой последовательно изложен ход изучения влияния *N,N*-лигандов, окислительных процессов, комбинации органических растворителей, инкапсуляции хлорид-анионов и молекулы воды, а также тяжёлых ионов щелочных металлов на геометрию образуемых комплексов. Среди важных результатов необходимо отметить следующие: получение нехарактерного для медных металлосилесквиоксанов трёхнуклеарного каркаса **3**, необычное превращение пиперазина до этилендиамина в ходе реакции самосборки Cu(II)-силесквиоксана **5**, окисления при кипячении *n*-бутанола до бутиратного фрагмента *in situ* при получении медных комплексов, что позволило направленно синтезировать ацетатный Cu(II)-силесквиоксан **20** и формиатный Cu(II)-гермесквиоксан **21**. Была также получена серия координационных полимеров, мерность которых при использовании ионов Cs и Rb зависит от комбинации сольватов в реакционной среде. Кроме того, наличие Cs- π и Rb- π взаимодействий в полученных структурах также влияет на мерность образования координационных полимеров. Во второй части раздела описываются синтезы марганецсодержащих металлосилоксанов. Среди описанных комплексов необычным представляется частичным окисление Mn(II) до Mn(III) в ходе реакции самосборки как в присутствии лиганда 1,10-фенантролина, так и без него, представлены стэкинг-взаимодействия фенантролина в составе Mn-силесквиоксанов. Третья часть повествует об использовании синтезированных каркасов в качестве катализаторов. Окисление алканов H₂O₂ и спиртов представлено не только кинетическими графиками процессов, но и дано их краткое описание. Среди полученных результатов необходимо отметить высокую активность, показанную Cu₄Rb₄-каркасом **27** с высоким выходом продуктов окисления циклогексана. Впервые описана реакция гидрокарбоксилирования циклоалканов при использовании металлосилоксанов. Интересным представляются результаты в реакции C-O арилирования по Чану-Эвансу-Ламу. Подробно были изучены марганецсодержащие силесквиоксаны в реакции окислительного амидирования, тем самым впервые была показана их каталитическая активность.

В экспериментальной части диссертации, которая представлена на 27 страницах, достаточно полно описываются методики синтеза каркасов, проведение каталитических

реакций, способы детектирования и выделения продуктов каталитических превращений, амиды и сложные эфиры охарактеризованы методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией.

Диссертация при чтении оставляет хорошее впечатление, тем не менее, возникает ряд вопросов и **замечаний**, в том числе и по оформлению работы:

1. При изучении реакции окислительного амидирования спиртов при использовании катализатора **30** были выделены амиды в том числе и с отличными выходами. При переходе же альдегидам выходы всё же оказались умеренными. Как соискатель может объяснить такую падающую активность соединения **30**? Также остаётся неясным реверсивная активность свежеполученного α -оксида марганца (IV) и β -формы оксида марганца (IV) (альфа форма более активна) в сравнении с работой по синтезу амидов из метиларенов 2013 года (R. Vanjari, T. Guntreddi, K. N. Singh. *Organic Letters*, **2013**, 15(18), 4908-4911), на которую соискатель ссылается, отмечает расхождения своих исследований и литературных данных, но не делает попытки пояснить разницу. Может ли соискатель прокомментировать эту особенность?

2. Не обсужденным в работе остается окислитель в тех разнообразных реакциях, описанных автором, где в ходе формирования металлосилесквиоксанового фрагмента происходит окисление растворителей (или, как в случае марганца, атома металла). По-видимому, это кислород воздуха, но с учетом выходов, в ряде случаев это могут быть катионы меди $2+$. Автор не предпринял попытки провести реакции в бескислородной атмосфере.

3. В автореферате не везде приведены уравнения реакции, что не всегда удобно – например, синтез структур **3** и **4** описан только в тексте (нет уравнения реакции), что осложняет понимание, хотя очевидно, что это сделано с целью экономии места.

4. В литобзоре практически отсутствуют подразделы – особенно тяжело воспринимать информацию в части, посвящённой металлосилоксанам и металлогермоксанам – 32 страницы неструктурированного текста. При этом почему-то отдельно выделена часть, посвященная марганецсилесквиоксанам. В тоже время следует отметить, что информация, приведённая в обзоре литературе крайне полезна при чтении диссертации, и действительно облегчает понимание полученных автором результатов.

5. Рисунок 9 автореферата – отсутствует источник меди в реакции на схеме.

6. Экспериментальная часть – нет отнесения сигналов в углеродных спектрах ^{13}C .

7. В ряде случаев рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является единственным приведенном в экспериментальной части подтверждением состава комплексов (кроме фразы о наличии соответствующих характеристических полос поглощения в ИК-спектрах на странице 168 диссертации). Про условия проведения РФА в тексте диссертации указано только название прибора, на котором происходило исследование. На взгляд оппонента, возможно следовало бы указать условия проведения эксперимента, а также погрешность измерений в этих условиях с учетом содержания определяемых элементов.

Представленные выше замечания и комментарии не снижают общей положительной оценки работы. Результаты, полученные соискателем в ходе выполнения диссертационного исследования, охарактеризованы достаточно полно, научно непротиворечивы и обоснованы. В ходе выполнения работы диссертантом было опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах (*Catalysts, Journal of Organometallic Chemistry, Inorganic Chemistry, Crystal Growth & Design, Inorganic Chemistry Frontiers*) и 4 доклада на международных и всероссийских конференциях. Текст автореферата и публикаций соответствуют основному содержанию диссертации. Важно также отметить, что представленная работа вносит вклад как в химию каркасных металлосилсесквиоксанов, так и в развитие гомогенного катализа на базе этих соединений.

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).

На основании выше изложенного можно сделать вывод о том, что 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).

Доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», и.о. декана химического факультета МГУ

Карлов Сергей Сергеевич

Контактные данные:

Тел. +7-495-939-35-71

Эл. почта: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08 – элементоорганическая химия

Адрес места работы:

Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Тел. +7-495-939-16-71

Эл. почта: dekanat@chem.msu.ru

Web-сайт: <https://chem.msu.ru>

13 июня 2023 года



13 июня 2023 года