

**УТВЕРЖДАЮ**  
**Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук**  
**академик М.П. Егоров**



**ОТЗЫВ**

ведущей организации по диссертации Никонова Алексея Юрьевича  
**«КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНЫ И АМИДЫ И СИНТЕЗ  
ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ»**,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Фундаментальные и прикладные аспекты химии силанолов интенсивно развиваются на протяжении нескольких десятилетий. Особое внимание исследователей направлено на развитие их методов синтеза и выделения чистых соединений, изучение их структурных особенностей, химических свойств и применение их в синтетической органической химии и химии материалов. К настоящему времени число опубликованных работ в этой области составляет несколько тысяч, в том числе опубликовано и несколько обзоров в престижных журналах. Несмотря на большой объем и важность полученных результатов, значительная их часть получена при изучении триорганилсиланолов, диорганилсиландиолов и органилсилантриолов. Химические свойства, особенности строения силанолов, содержащих функциональные группы изучены значительно меньше. По-видимому, основные причины связаны с ограниченными возможностями получения чистых силанолов. При их выделении из реакционных смесей часто образуются силоксаны, так как силанольные группы легко конденсируются под действием выделяющихся в результате гидролиза побочных продуктов. Исследования последних двух десятилетий показали, что  $\alpha$ -карбофункциональные силанолы нашли применение в синтетической органической и элементоорганической химии как синтоны и катализаторы. Их высокие сорбционные свойства к катионам металлов позволяют надеяться на создание сорбентов нового поколения, а их широкий спектр биологической активности указывает на потенциальную возможность создание высокоэффективных медицинских препаратов. Все вышеизложенное позволяет говорить о том, что разработка методов синтеза

силанолов и их прекурсоров с геминальной азотсодержащей функциональной группой относится к одному из приоритетных направлений элементоорганической химии. Исследования химических свойств и стереоэлектронного строения таких силанолов приведут к развитию синтетической и теоретической химии кремнийорганических соединений. Поэтому следует признать несомненную актуальность темы диссертационной работы Никонова А. Ю., посвященную разработке методов синтеза новых азотсодержащих соединений кремния, изучению их структурных особенностей, физико-химических свойств и реакционной способности полученных соединений.

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИрИХ СО РАН «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (Рег. № 01201281994). Следует отметить финансовую поддержку работы грантом Российского фонда фундаментальных исследований №14-03-31462 мол-а.

Структура диссертации А. Ю. Никонова достаточно традиционна. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, обсуждение результатов собственного исследования и экспериментальная часть), выводов, списка цитируемой литературы (268 наименований). Она изложена на 183 страницах, содержит 31 таблицу и 44 рисунка. Во введении показана актуальность проблемы, обозначены цель и задачи работы, приведены сведения о ее научной новизне, практической значимости, достоверности и надёжности полученных результатов, апробации и структуре работы.

Первая глава дает практически исчерпывающее представление о современном состоянии химии  $\alpha$ -карбофункциональных силанолов. Она удачно восполняет определенный пробел в обзорной литературе и помогает читателю оценить актуальность задач и значимость результатов диссертации А. Ю. Никонова. В заключении литературного обзора диссертант отмечает, что особый интерес вызывают силанолы, содержащие в геминальном положении азотсодержащую группу и являющиеся интересными объектами как с точки зрения структурной химии, так и соединениями с потенциально высокой биологической активностью. Однако эти соединения мало изучены. А. Ю. Никонов отмечает, вполне обоснованно, что выполненная им диссертационная работа направлена на развитие фундаментальных основ химии силанолов и ее целью является в разработке методов синтеза силанолов с функциональными группами и их прекурсоров с использованием Si-содержащих аминов и амидов кислот в качестве синтонов.

Литературный обзор показал, что диссертант владеет навыками работы с оригинальными источниками и может анализировать изложенных в них фактов и гипотезы. Этот раздел диссертации после переработки и дополнения собственными результатами автора следует опубликовать в виде самостоятельного обзора, который будет интересен и полезен исследователям, работающим в области химии кремнийорганических соединений.

Вторая, ключевая глава диссертации состоит из трех частей и посвящена обсуждению собственных результатов автора. Основные достижения и новые результаты, полученные А.Ю. Никоновым, сводятся к следующему.

Автором разработан метод синтеза неизвестных ранее полифункциональных диорганил(анилино)хлорсиланов  $RR'Si(NR''Ph)Cl$  и изучено их взаимодействие с изопропиловым спиртом и изопропиламинном. Диссертантом синтезирован N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамид, это соединение является первым примером чрезвычайно любопытного класса N-силилированных амидов, содержащих у атома кремния атом галогена. Метод синтеза этого соединения основан на реакции пересилилирования бис[(N-метил)ацетамидо]диметилсилана хлорметил(диметил)хлорсиланом. Предложенный автором метод открывает возможность синтеза N-силиламидов карбоновых кислот, содержащих у атома кремния функциональные группы.

Автором успешно модифицирован способ синтеза хлорметил(диметил)силанола на основе реакции гидролиза хлорметил(диметил)хлорсилана и разработаны высокоэффективные методы синтеза этого же силанола, на основе реакций гидролиза N-(хлорметил(диметил)силил)аминов и N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты. Следует отметить, что в результате гидролиза последнего соединения автором выделен чистый, без примеси силоксана, хлорметил(диметил)силанол с высоким выходом.

Диссертантом разработан препаративный метод синтеза N-(триметилсилил)трифторацетамида  $CF_3C(O)NHSiMe_3$ , неожиданно, но это соединение выделено и охарактеризовано автором впервые. Метод синтеза, предложенный автором, основан на взаимодействии реакции ангидрида трифторуксусной кислоты с гексаметилдисилазаном.

Очень интересны результаты выполненного А. Ю. Никоновым исследования по изучению продуктов взаимодействия N-(2-гидроксифенил)ацетамида с гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, хлорметил(диметил)хлорсиланом и метилорганилдихлорсиланами. Силилирование N-(2-гидроксифенил)ацетамида гексаметилдисилазаном приводит к образо-

ванию продукта О-силилирования – N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида, а взаимодействие с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина к образованию смеси N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида и гидролитически неустойчивого N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-N-триметилсилацетамида. Последнее соединение идентифицировано автором спектральными методами. Взаимодействие N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида с хлорметил(диметил)хлорсиланом в присутствии триэтиламина привело к образованию – 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2Н-1,4,2-бензоксазасилина - шестичленного гетероциклического соединения, строение которого доказано методами РСА и мультіядерной спектроскопии ЯМР.

Особо следует отметить, что N-(2-гидроксифенил)ацетамид реагирует с дихлорсиланами с образованием 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов, которые, согласно результатам ИК и мультіядерной спектроскопии ЯМР, существуют в равновесии с их имидатными изомерами - 7-членными гетероциклическими бензодиоксазасилепинами. Автор показал, что гидролиз 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов приводит к образованию соответствующих силанолов - N-[2-((гидрокси)метилорганилсилилокси)фенил]ацетамидов.

Автором показано, что молекулы N-триметилсиламидов карбоновых кислот  $RC(O)NHSiMe_3$  ( $R = Me, CF_3, Ph$ ) как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, образуют водородосвязанные самоассоциаты. Диссертантом также отмечено, что введение триметилсилильной группы к атому азота повышает спектроскопическую N-H кислотность данных соединений по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами  $RC(O)NHCM_3$ .

К несомненной заслуге диссертанта следует отнести его активное участие в рентгеноструктурных, спектральных (мультіядерный ЯМР, ИК) и квантово-химических исследованиях строения синтезированных соединений.

Исчерпывающее описание в третьей экспериментальной части работы физико-химических и химических экспериментов подтверждает высокий профессионализм диссертанта. Его умение эффективно работать с малыми количествами весьма капризных веществ вызывает уважение.

Научная новизна диссертационной работы А.Ю. Никонова не вызывает сомнений, достоверность основных выводов диссертации очевидна, они основаны на большом объеме качественных экспериментальных результатов. Индивидуальность и структура полученных соединений подтверждены данными рентгеноструктурного анализа,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  ЯМР и ИК-

спектроскопии, элементного анализа. Уровень обсуждения физико-химических данных демонстрирует высокое владение автором материалом.

Выводы к диссертации в основном отражают сущность выполненной работы. Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Результаты, стиль изложения и обсуждения экспериментальных данных, обоснованность выводов и оформление работы производят хорошее впечатление. Принципиальных замечаний к этой работе нет. По материалу рецензируемой диссертации можно сделать следующие замечания рекомендательного характера.

1. В литературном обзоре автору следовало бы уделить внимание спектральным исследованиям  $\alpha$ -карбофункциональных силанолов, если таковые имеются.
2. Раздел “2.1.4. Изучение конформационного строения и внутримолекулярных водородных связей в молекулах N-(силлилметил)анилинов  $\text{PhNHCH}_2\text{SiMen}(\text{OEt})_{3-n}$  ( $n = 1-3$ )” выходит за рамки обсуждаемых проблем.
3. В целом несколько странно, что обсуждение результатов собственных исследований автор «синтетической» по содержанию работы начинает с обсуждения результатов квантово-химических и спектральных исследований.
4. И в тексте диссертации, и в выводе 8 есть указания на квантово-химические исследования. Однако в экспериментальной части автор не приводит никаких деталей этих расчетов.
5. Автор на ряде схем название растворителей и условий реакции привел на английском языке (см., например, схемы 1.17-1.19, 1.23, 1.25, 1.27 1.28 1.31 1.34 1.44 1.49-1.52 1.67)

Однако сделанные замечания не могут существенно снизить общее благоприятное впечатление от рецензируемой диссертации, которая вносит существенный вклад в развитие методологии синтеза кремнийорганических соединений. Диссертация А.Ю.Никонова является законченным и содержательным исследованием, содержащим принципиально новые результаты и выводы.

С результатами работы А.Ю.Никонова следует ознакомить сотрудников и аспирантов МГУ, С.-Петербургских государственного и технологического университетов, МХТИ, МИТХТ, ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ГНИИХТЭОС и других научных центров страны, ведущих исследования в области органических соединений кремния.

Автореферат и 13 публикаций автора (в том числе 9 статей в рецензируемых журналах) полно отражают содержание диссертации.

В целом можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Никонова Алексея Юрьевича "КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНЫ И АМИДЫ И СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ " по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а её автор Никонов Алексей Юрьевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на заседании коллоквиума лаборатории химии аналогов карбенов и родственных интермедиатов № 1 ИОХ РАН ( протокол № 1 от 16 января 2017 года)

Ведущий научный сотрудник ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,  
доктор химических наук

С. Н. Тандура

Ленинский проспект, д. 47, Москва, 119991

(499)137-13-79

tandura@yandex.ru

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт органической  
химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
(ИОХ РАН)

Подпись С. Н. Тандуры заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН им Н. Д. Зелинского РАН,  
кандидат химических наук



И. К. Коршевец