

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Никонова Алексея Юрьевича «Кремнийсодержащие амины и амиды и синтез функционально замещённых силанолов на их основе», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Благодаря высокой склонности гидроксильных групп у атома кремния к образованию водородных связей поликремневые кислоты, в том числе содержащие незамещённые органические группы, нашли широкое применение в качестве адсорбентов, катализаторов и защитных покрытий. Однако силанолы с функциональными группами всё ещё остаются мало изученными органическими соединениями кремния. Результаты, полученные при исследовании биологической активности карбофункциональных силандиолов, свидетельствуют о возможности их использования в медицине. Так, бис(4-хлорфенил)силандиол по бактериостатическому действию на стафилококк превосходит фенол и этанол. Расширение синтетического потенциала карбофункциональных силандиолов с целью повышения их доступности и потенциала применения несомненно является актуальной задачей.

Диссертационная работа Никонова А.Ю. выполнялась в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (Рег. № 01201281994_ и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №14-03-31462 мол-а.

Работа обладает научной новизной и практической значимостью: Автором разработаны методы синтеза диорганил(анилино)хлорсиланов, N-(триметилсилил)трифторацетамида, новые эффективные методы синтеза хлорметил(диметил)силанола, изучено взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, хлорметил(диметил)хлорсиланом и метилорганилдихлорсиланами, реакция пересилилирования бис[(N-метил)ацетида]диметилсилана хлорметил(диметил)хлорсиланом. Полученные соединения охарактеризованы, исследованы их структура и реакционная способность.

Одним из интереснейших силанолов, исследованных автором, является N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевина, образующая с хлористым водородом стабильный комплекс. Показано, что, по меньшей мере, в твёрдой фазе - это водородносвязанный оксониевый комплекс. Это

позволяет предположить, что замещение у атома кремния гидроксид- и органоокси-групп атомами галогенов может осуществляться по пушпульному механизму, а не только в результате непосредственной нуклеофильной атаки атома кремния галогеном. К сожалению, в приведенных автором квантово-химических расчетах молекулы гидрохлорида силанола атом хлора лишён химической активности. Представляется упущением обсуждение рассчитанных полос поглощения в ИК-спектрах N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевины без приведения экспериментальных значений. Возможно, синтез и исследование других гидрогалогенидов этого силанола в будущем позволит уточнить как место галогена в этих соединениях, так и их структуру в растворах.

Реакция N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамида с $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ в присутствии Et_3N приводит к шестичленному гетероциклу – 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2Н-1,4,2-бензоксазасилину. Было бы логичным осуществить эту реакцию также в отсутствие триэтиламина, а не предполагать возможные превращения, основываясь на подобных реакциях, исследованных другими авторами.

В обзоре представлен кислотный гидролиз хлорметилдиметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты, приводящий к практически количественному выходу хлорметилдиметилсиланола (98,5%). Следовало это обсудить в разделе, посвященном синтезу этого силанола, и показать преимущества метода, предложенного автором.

Попытка автора представить в автореферате (с. 16) единой схемой (11) гидролиз 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов и этерификацию метанолом и изопропанолом лишь 2,2-диметилзамещенного привела к путанице с радикалами, обозначенными одинаковой буквой R.

В схеме превращений на с. 102 вместо структуры продукта - бензоксазасилина представлена структура предполагаемого интермедиата - N-[хлор(диметил)силилметил]-N-(2-триметилсилилоксифенил)ацетамида.

В оглавлении диссертации названия разделов содержат не названия соединений, а их обозначения цифрами из последующего текста, что не представляется корректным.

Указанные небольшие замечания не влияют на положения и выводы работы Никонова А.Ю.

Автореферат соответствует основным положениям диссертации.

По материалам диссертационной работы опубликовано опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, в том числе, 4 – в зарубежных журналах. Результаты представлялись на 3-х научных форумах, из них - на 2-х международных.

В процессе исследования использовались методы РСА, элементного анализа, ИК- и мультитядерной ЯМР-спектроскопии. При изучении особенностей строения силанолов, N-триметилсилилкарбоксамидов, N-триметилсульфонамидов, 3-ацетил-2,2-диметил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилола привлекались квантово-химические методы. Это подтверждает достоверность и степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Таким образом, диссертация Никонова Алексея Юрьевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии кремнийорганических соединений. Материал диссертации полностью соответствует пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013). Автор диссертационной работы – Никонов Алексей Юрьевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по химии элементоорганических соединений.

29 января 2017 г.

Официальный оппонент

Барышок Виктор Петрович
д.х.н., профессор, профессор кафедры
химической технологии ФГБОУ ВО
«Иркутский национальный
исследовательский технический
университет
(664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, кафедра химической
технологии, E-mail: baryvik@yandex.ru)

В.П.

