

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сипягиной Наталии Александровны
**«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОГЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ»,**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности

02.00.03 – Органическая химия

За последние 5 лет количество научных публикаций, посвящённых синтезу и исследованию свойств, как индивидуальных, так многокомпонентных аэрогелей, увеличилось в мире более чем в четыре раза. В то же время, несмотря на большие усилия, которые прилагаются во всем мире для исследования и разработки материалов на основе аэрогелей, приходится признать, что использование аэрогелей в промышленных процессах носит пока еще ограниченный характер. В настоящее время материалы на основе аэрогелей масштабно применяются только в двух областях: для теплоизоляции и в ускорительной технике в качестве рабочего тела для черенковских детекторов. Соответственно, поиск новых композиций материалов на основе аэрогелей, развитие новых подходов и методов синтеза и модифицирования аэрогелей имеют большие перспективы.

В этой связи, исследования, приводящиеся в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН), направленные на развитие новых подходов и методов синтеза аэрогелей модифицированных органическими заместителями, являются важным элементом для придания нового импульса в расширении достаточно ограниченного круга применений аэрогелей.

В диссертационной работе Н.А. Сипягиной представлены результаты исследования силикатных аэрогелей имеющих в своем составе 3-аминопропилметоксисиланом (АПТМС) модифицированного через аминогруппу различными по химическим свойствам заместителями (метилловые эфиры полифторированных органических кислот, фторированные дикислоты, хиральных кислоты и др). Показано изменение свойств (удельной поверхности, прозрачности, гидрофобности и др.) аэрогелей в зависимости от свойств заместителей и условий (типа среды) сверхкритической сушки соответствующего геля. Приведены результаты по исследованию комплексообразующей способности аэрогелей на основе АПТМС и соответствующих лигандов и производных, были предложены методы модифицирования поверхности аэрогеля комплексами металлов (палладия и меди). Отдельный раздел посвящен исследованию каталитических свойств аэрогелей модифицированных комплексами палладия в модельных реакциях органического синтеза.

В ходе исследования автором диссертации получены заслуживающие внимания, данные по разнообразию типов комплексов металлов с аминокпропильными, аминокфосфонатными, хиральными аминокислотными фрагментами и лигандами, закрепленных на поверхности силикатного аэрогеля.

В качестве замечаний следует отметить, что в автореферате не представлены данные по условиям (температура, давление, скорость нагрева и сброса давления) сверхкритической сушки, поэтому не совсем ясно удельная поверхность аэрогелей зависит от природы растворителя или от температуры и времени проведения сверхкритической сушки. Так как температура достижения сверхкритической точки для CO_2 и изопропанола сильно отличается (31.1 и 235.2°C). Кроме того автор показывает, что длина фторсодержащих лигандов влияет на прозрачность аэрогеля. Это неоспоримый факт, но было бы хорошо представить, не субъективные данные (фотографии), а например данные полученные методом (УФ-вин спектроскопии).

Автором были разработаны методики получения различных аэрогелей с комплексами палладия и протестированы в качестве катализаторов гидрирования C=C, C=O и C-C связей органических соединений различных классов, а также в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания, приводящей к образованию новой C-C связи. Был проделан довольно большой объем работы, автор показал, что каталитические свойства комплексов палладия зависят от типа комплексобразующих лигандов и варьируется в широких пределах.

Однако есть замечания относительно представления каталитических данных. Прежде всего, не полностью представлены условия каталитических экспериментов, отсутствует время проведения каталитических испытаний, отношение катализатор/реагент. Представлена конверсия реагентов, но нет данных по каталитической активности, число оборотов (TON) или частота оборотов (TOF) по этому, довольно трудно судить о том насколько предложенные катализаторы действительно являются эффективными в сравнение с литературными данными. Есть несколько замечаний касающихся употребления неверных определений, не ясно, что такое "некоторая степень стереоселективности". Не ясно утверждение "гомогеннокаталитическая по механизму реакция на гетерогенной аэрогелевой матрице". Гетерогенный и гомогенный катализ отличаются лишь одинаковым или разными фазами катализатора и реагентов, вот механизм реакции может быть совершенно одинаковым если активным центром является комплекс металла независимо от того гетерогенизованный ли он на поверхности какого-либо носителя или растворен в растворе реагентов.

Есть одно замечание по оформлению автореферата, в списке опубликованных работ по теме диссертации представлены работные связанный с исследованием SiO₂-TiO₂ аэрогелей, согласно тексту автореферата эти работы не по теме диссертации.

Отмеченные выше моменты, отраженные в автореферате, лишь подчеркивают, что направлению, которому посвящена диссертационная работа, есть куда развиваться, причем автором обозначены перспективные пути такого развития. Выполненная работа имеет, несомненно, научную и практическую ценность. Наталия Александровна Сипягина заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук.

Научный сотрудник
лаборатории исследования процессов в средах повышенной плотности
Института катализа СО РАН
к.х.н.

Антон Сергеевич Шалыгин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
Тел.:(383)3269593, e-mail: shas@catalysis.ru

Подпись к.х.н. А.С. Шалыгина заверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН,
д.х.н.



Д.В. Козлов