

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе 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.

Диссертационная работа Н. А. Сипягиной выполнена в актуальной области органической химии и посвящена синтезу и изучению свойств кремнийсодержащих аэрогелей, модифицированных органическими заместителями.

В работе разработаны методы функционализации аминогруппы в 3-аминопропилтриметоксисилане (АПТМС) для получения новых аэрогелей. Так, посредством ацилирования или алкилирования аминогруппы АПТМС синтезированы мономеры, содержащие фторированные группы, оптически активные группы или фрагменты, обладающие комплексообразующей способностью. Синтезированы аэрогели на основе АПТМС, модифицированные различными органическими заместителями, с использованием сверхкритической сушки в различных растворителях. Кроме того, изучены физико-химические характеристики полученных аэрогелей и определено влияние сверхкритического растворителя на свойства аэрогелей. Помимо этого, синтезированы катализаторы на основе аэрогелей, содержащие комплексы Pd и Cu с аминофосфонатными и аминокислотными лигандами и показано, что они являются эффективными катализаторами гидрирования в модельных реакциях органического синтеза.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, главы обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, состоящего из 199 работ, и изложена на 166 страницах, включая схемы, таблицы и рисунки.

Литературный обзор занимает довольно большой объем (42 страницы) и посвящен различным типам аэрогелей, их свойствам, получению и применению. В нем широко представлены как общие свойства и способы получения различных типов аэрогелей, так и специфические характеристики и особенности синтеза аэрогелей SiO₂, включая возможности модификации их поверхности и повышения степени гидрофобности, а также особенности, характеристики и методы получения гибридных органо-неорганических аэрогелей на основе SiO₂. Очень подробно описаны исследования по аминомодифицированным аэрогелям SiO₂ (на 8 страницах), а также приведены подробные данные, касающиеся катализаторов на основе аэрогелей SiO₂ (на 10 страницах). Литобзор написан очень грамотно и логично, представлена вся необходимая литература, которая позволяет сделать заключение об актуальности и практической значимости дальнейшей модификации аминогруппы каркаса аэрогелей, а также использования аминопропильных лигандов для получения комплексов металлов и изучения влияния сверхкритического растворителя на свойства модифицированных аэрогелей, чему, собственно, и посвящена данная диссертационная работа.

В начале обсуждения результатов изложены подходы к получению фторированных аэрогелей на основе аминопропильного силана.

В первом разделе описаны две методики синтеза ацилированных по аминогруппе аэрогелей: синтез аминогеля с последующим ацилированием и предварительный синтез ацилированного мономера из 3-аминопропилтриалкоксисилана с последующим получением геля и аэрогеля, выбран оптимальный метод - предварительное ацилирование мономера на основе 3-аминопропилтриалкоксисилана, позволяющий получать аэрогели со значительно большей удельной площадью поверхности и гидрофобностью, который был использован для дальнейшего получения фторированных амидных аэрогелей. Структура мономера и аэрогеля надежно подтверждена данными ЯМР (¹H и ¹⁹F для мономера и

твердотельного ^{19}F для аэрогеля, а также данными ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа). Также изучено влияние типа СК растворителя на удельную площадь поверхности, гидрофобность и прозрачность аэрогеля. В следующем подразделе изучено влияние размера фторированного заместителя на свойства аэрогелей на основе АПТМС, для этого аминокруппа ацилировалась метиловыми эфирами различных полифторированных органических кислот (R_fCOOMe , где $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3), \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$), а для получения устойчивых гелей ацилированный мономер согелировали с тетраметоксисиланом. Структура мономеров подтверждена методами ЯМР, масс- и ИК-спектрометрии, а структура аэрогелей - данными ИК-спектрометрии (наличие амидных групп) и элементного анализа. В работе установлены важные закономерности, позволяющие целенаправленно влиять на свойства получаемых аэрогелей: удельная площадь поверхности полученных аэрогелей уменьшается с увеличением размера фторированного заместителя и зависит от типа СК растворителя, гидрофобность аэрогелей в целом возрастает с увеличением размера фторированного заместителя, а влияние СК растворителя на гидрофобность аэрогелей незначительно. Также показано, что внедрение всего 10% фторированного мономера способствует преодолению высокой гидрофильности SiO_2 аэрогелей. Интересным фактом, обнаруженным в данной работе, является относительно высокая прозрачность некоторых фторированных аэрогелей, которая зависела от типа фторированного заместителя и уменьшалась с увеличением размера заместителя.

В первом разделе обсуждения результатов также описано получение аэрогелей с гибридным органо-неорганическим каркасом. Для этого в качестве ацилирующих агентов для аминокруппы использовались фторированные дикислоты (диформалоновая и октафторадипиновая). Кроме того, посредством ацилирования фенольных групп ангидридами фторированных кислот получены гидрофобные резорцин-формальдегидные (РФ) аэрогели, структура которых подтверждена данными ИК-спектрометрии (наличие сложноэфирных групп) и элементного анализа.

Второй раздел обсуждения результатов посвящен разработке способа внедрения оптической активности в аэрогели. Этот раздел диссертации представляет особый интерес, так как ранее оптически активные аэрогели в литературе описаны не были, измерение оптической активности аэрогелей является сложной задачей. Был осуществлен синтез оптически активных аэрогелей на основе L-молочной кислоты, причем полученный аэрогель сохранил оптическую активность после сверхкритической сушки. Кроме того, в качестве оптически активного лиганда на основе двухосновной кислоты использовался метил-L-тарtrat. L-тарtrat-модифицированный гель сохранял способность вращать плоскость поляризованного свет, но измерить угол вращения для этого аэрогеля после сушки не удалось, так как он оказался недостаточно прозрачен. Таким образом, в работе показана возможность получения оптически активных аэрогелей путем предварительного ацилирования аминоксилана с последующим гелерированием.

Благодаря наличию большой удельной площади поверхности, высокой пористости и проницаемости для газов и жидкостей хиральные аэрогели могут быть использованы для получения стереоселективных гетерогенных катализаторов. Для получения катализаторов (комплексов металлов на хиральном носителе) были синтезированы аэрогели с использованием гидрохлоридов метиловых эфиров аминокислот (S)-(+)-2-фенилглицина и L-фенилаланина.

Интересным и практически важным, несомненно, является раздел, посвященный комплексообразующим возможностям аэрогелей на основе АПТМС. В данной диссертационной работе были получены новые ковалентно связанные аминоккомплексы переходных и благородных металлов (Cu и Pd) на основе самого распространенного аминоксилана - АПТМС. Состав и структура полученных аэрогелей, модифицированных

этими аминоккомплексами, изменение степени окисления металла после сушки в СК CO_2 и изопропанол, определены с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, а для медного комплекса - еще и ЭПР.

В данной диссертационной работе также получены комплексы переходных металлов на основе фосфонат-замещенных аминопропильных аэрогелей. С помощью реакции Михаэля присоединением 3-аминопропилтриметоксисилана к диэтилвинилфосфонату был синтезирован хелатообразующий лиганд, который затем использовался для получения комплексов с тетрахлорпалладатом лития или пивалатом меди, которые, в свою очередь, были гидролизованы совместно с тетраметоксисиланом для получения гелей (а после сверхкритической сушки аэрогелей.) Структура, состав этих аэрогелей и степень окисления металла также детально исследована с использованием современных методов (рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа). Кроме того, получены и подробно исследованы комплексы переходных металлов на основе аэрогелей, содержащие хиральные аминокислоты ((S)-(+)-2-фенилглицин и L-фенилаланин). Для этого был разработан новый способ, а именно сорбция ионов металла гелем. Структура и состав этих аэрогелей определены с помощью ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа.

Аминопропильные аэрогели, допированные палладием, использованы для жидкофазного гидрирования гексена-1 и ацетофенона и показали невысокую активность. Катализаторы на основе фосфонат-замещенных аминопропильных аэрогелей были использованы в качестве гетерогенных катализаторов гидрирования в газовой фазе (пропаргиловый спирт), а также в жидкофазном гидрировании (гексен-1, ацетофенон). Показано, что палладиевый катализатор на основе фосфонат-замещенного аэрогеля обладал высокой каталитической активностью при гидрировании $\text{C}\equiv\text{C}$ связей алифатического ряда, но проявил невысокую активность при восстановлении $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей. Фенилглицин-модифицированные аэрогели проявили высокую эффективность в реакциях жидкофазного гидрирования $\text{C}=\text{C}$ связи в стероидах (высокая степень конверсии, стереоселективность, селективность по отношению к типу двойной связи) и гидрирования ацетофенона (конверсия в 1-фенилэтанол 100% и небольшое преобладание одного из энантиомеров). В данной работе также была осуществлена реакция Сузуки между п-бромацетофеноном и замещенной арилбороновой кислотой с использованием в качестве катализатора фенилглицин-модифицированного аэрогеля - гомогеннокаталитическая по механизму реакция на гетерогенной аэрогелевой матрице.

Фенилаланин-замещенные аэрогели, допированные палладием, были использованы в качестве катализатора гидрирования гексена-1, ацетофенона, циклогексанона, ацетоуксусного эфира, бензальдегида и бензофенона. Обнаружено, что при гидрировании гексена-1, ацетофенона, бензальдегида и бензофенона конверсия составила 100%. Гидрирование циклогексанона и ацетоуксусного эфира не происходило даже при 80 °С.

Практическая значимость работы Сипягиной Н. А. состоит в том, что в данной работе показано, что полученные палладиевые катализаторы на основе аэрогелей, модифицированных аминокислотными заместителями, обладают высокой каталитической активностью при гидрировании $\text{C}=\text{C}$ связей алифатического ряда, $\text{C}=\text{O}$ связи в ароматических альдегидах и кетонах, а также могут эффективно осуществлять реакцию кросс-сочетания на примере реакции Сузуки.

В экспериментальной части детально описаны все методики эксперимента и полученные экспериментальные данные.

По диссертации имеется ряд замечаний:

