

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ПДС 0200.002
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ ИМЕНИ ПАТРИСА
ЛУМУМБЫ» ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 29 июня 2023 г., протокол №5

О присуждении **Астахову Григорию Сергеевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксановых лигандов и их применение в катализе» специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) в виде рукописи принята к защите 23 мая 2023 г., протокол №3, диссертационным советом ПДС 0200.002 «Химические науки» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.; приказ Ректора от 08 июля 2019 г. №454).

Астахов Григорий Сергеевич 1989 года рождения, гражданин Российской Федерации в 2017 году закончил магистратуру Факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов. С 2017 г. по 2021 г. обучался в аспирантуре на кафедре неорганической химии РУДН по программе подготовки научно-педагогических кадров «Неорганическая химия» по направлению, соответствующему научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), по которой подготовлена диссертация.

В настоящее время работает в лаборатории гидридов металлов (№119) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в должности инженера-исследователя.

Научные руководители:

Билияченко Алексей Николаевич, доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы (РУДН)

Официальные оппоненты:

- Карлов Сергей Сергеевич, РФ, доктор химических наук (специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», и.о. декана химического факультета;

- Яхваров Дмитрий Григорьевич, РФ, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН»»

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация: ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», город Москва, в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе, доктором химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия) Приходченко Петром Валерьевичем, и утвержденном директором ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, доктором химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), членом-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем указано, что диссертация Астахова Григория Сергеевича является актуальной и законченной научно-квалификационной работой.

В заключении отзыва ведущей организации указано, что диссертационная работа соответствует требованиям 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 23.09.2019 г., протокол № 12, а ее автор, Астахов Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Соискателем по материалам диссертационного исследования в рамках структуры и объема диссертационной работы опубликовано 6 статей, индексированных в базах данных Scopus и/или WoS (4 – Q1, 2 – Q2 по данным WoS), и 4 тезиса докладов, опубликованных в трудах международных и всероссийской научных конференциях, 2 из которых проиндексированы в RSCI. Общий объем публикаций 4.4 п.л. Авторский вклад 85%.

Наиболее значимые публикации:

1. Astakhov, G. S. Coordination affinity of Cu(II)-based silsesquioxanes toward N,N-ligands and associated skeletal rearrangements: cage and ionic products exhibiting a high catalytic activity in oxidation reactions / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, E. S. Shubina, P. V. Dorovatovskii, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 7. – P. 4536–4545. DOI [10.1021/acs.inorgchem.9b03680](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03680).
2. Astakhov, G. S. Cu₆- and Cu₈-cage sil- and germsesquioxanes: synthetic and structural features, oxidative rearrangements, and catalytic activity / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. A. Titov, P. V. Dorovatovskii, A. F. Smol'yakov, E. S. Shubina, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 11. – P. 8062–8074. DOI [10.1021/acs.inorgchem.1c00586](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00586).
3. Bilyachenko, A. N. Exploring cagelike organosilicon building blocks for the design of heterometallic Cu₄/M₄ architectures / A. N. Bilyachenko, G. S. Astakhov, A. N. Kulakova, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, N. S. Ikonnikov, M. V. Kirillova, A. Y. Zueva, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – Vol. 22. – № 4. – P. 2146–2157. DOI [10.1021/acs.cgd.1c01225](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01225).
4. Astakhov, G. S. Cagelike mangesesilsesquioxanes. Features of synthesis unique structure, and catalytic activity in oxidative amidations / G. S. Astakhov, V. N. Khrustalev, M. S. Dronova, E. I. Gutsul, A. A. Korlyukov, D. Gelman, Y. V. Zubavichus, D. A. Novichkov, A. L. Trigub, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2022. – Vol. 9. – № 17. – P. 4525–4537. DOI [10.1039/d2qi01054b](https://doi.org/10.1039/d2qi01054b).

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва от:

- Муратова Дмитрия Владимировича, РФ, доктора химических наук (специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старшего научного сотрудника лаборатории пи-комплексов переходных металлов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН).

Филиппова Олега Андреевича, РФ, доктора химических наук (специальности 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущего научного сотрудника лаборатории гидридов металлов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН).

- Сапожникова Дмитрия Александровича, РФ, кандидата химических наук

(специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заведующей лабораторией высокомолекулярных соединений ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН).

В отзывах на автореферат указано, что диссертационная работа соответствует требованиям 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 23.09.2019 г., протокол № 12, а ее автор Астахов Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией, наличием публикаций, соответствующих теме оппонируемой диссертации:

- Карлов Сергей Сергеевич, РФ, доктор химических наук (специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», и.о. декана химического факультета;

1. Zaitsev, K. V. Donor-acceptor molecular oligogermanes: Novel properties and structural aspects / K. V. Zaitsev, A. V. Kharcheva, K. Lam, Z. Zhanabil, G. Issabayeva, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 867. – P. 228-237.

2. Zabalov, M. V. Search for tetrylene structures that can exhibit catalytic activity: a quantum chemical approach / M. V. Zabalov, M. A. Syroeshkin, B. N. Mankaev, S. V. Timofeev, M. P. Egorov, S. S. Karlov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2021. – Vol. 70. – N. 6. – P. 1075-1079.

3. Kozmenkova, A. Y. The redox properties of germylenes stabilized by N-donor ligands / A. Y. Kozmenkova, V. A. Timofeeva, B. N. Mankaev, A. V. Lalov, E. A. Saverina, M. P. Egorov, S. S. Karlov, M. A. Syroeshkin // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – N. 27. – P. 2755-2763.

4. Mankaev, B. N. Aluminum complexes based on 1,10-phenanthroline-containing diols: synthesis and application as initiators of polymerization of ϵ -caprolactone / B. N. Mankaev, M. U. Agaeva, M. P. Egorov, S. S. Karlov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – Vol. 71. – N. 4. – P. 712-716.

5. Fedulin, A. I. Tetrylenes based on polydentate sulfur-containing ligands / A. I. Fedulin, Y. F. Oprunenko, S. S. Karlov, G. S. Zaitsev, K. V. Zaitsev // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31. – N. 6. – P. 850-852.

- Яхваров Дмитрий Григорьевич, РФ, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН»»

1. Luconi, L. Palladium(II) pyrazolyl-pyridyl complexes containing a sterically hindered N-heterocyclic carbene moiety for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction / L. Luconi, Z. Gafurov, A. Rossin, G. Tuci, O. Sinyashin, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Vol. 470. – P. 100-105.

2. Luconi, L. Benzoimidazole-pyridylamido zirconium and hafnium alkyl complexes as homogeneous catalysts for tandem carbon dioxide hydrosilylation to methane / L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11. – № 1. – P. 495-510.

3. Zagidullin, A.A. Nickel complexes in C–P bond formation / A. A. Zagidullin, I. F. Sakhapov, V. A. Miluykov, D. G. Yakhvarov // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – № 7. – No. 5283.

4. Gafurov, Z. N. Benzothiazole- vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization / Z. N. Gafurov, E. M. Zueva, G. E. Bektukhamedov, A. A. Kagilev, A. O. Kantukov, I. K. Mikhailov, K. R. Khayarov, M. M. Petrova, A. P. Dovzhenko, A. Rossin, G. Giambastiani, D. G. Yakhvarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2021. – Vol. 949. – No. 121951.

5. Nouseen, S. Transition metal based ternary hierarchical metal sulphide microspheres as electrocatalyst for splitting of water into hydrogen and oxygen fuel / S. Nouseen, P. Singh, S. Lavate, J. Chattopadhyay, A. M. Kuchkaev, D. G. Yakhvarov, R. Srivastava // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol. 397-399. – P. 618-630.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», город Москва, подтверждается публикациями сотрудников:

1. Grishanov, D. A. Crystalline ammonium peroxogermanate as a waste-free, fully recyclable versatile precursor for germanium compounds / D. A. Grishanov, A. V. Churakov, A. G. Medvedev, A. A. Mikhaylov, O. Lev, P. V. Prihodchenko // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – № 3. – P. 1905–1911.

2. Mikhaylov, A. A. Doubly coated, organic-inorganic paraffin phase change materials: zinc oxide coating of hermetically encapsulated paraffins / A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, D. A. Grishanov, S. Sladkevich, Z. J. Xu, K. A. Sakharov, P. V.

Prikhodchenko, O. Lev // *Advanced Materials Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – № 12. No. 1900368.

3. Shames, A. I. Unusual stabilization of zinc peroxide by manganese oxide: mechanistic understanding by temperature-dependent EPR studies / A. I. Shames, O. Lev, A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, J. Gun, P. V. Prikhodchenko // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 34. – P. 20884–20892.

4. Medvedev, A. G. Crystalline peroxosolvates: nature of the coformer, hydrogen-bonded networks and clusters, intermolecular interactions / A. G. Medvedev, A. V. Churakov, P. V. Prikhodchenko, O. Lev, M. V. Vener // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. № 1. – No. 26.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- были разработаны синтетические подходы к получению каркасных медь- и марганецсодержащих сил- и гермсекквиоксанов, в том числе за счёт реакции комплексообразования с донорными N,N-лигандами (1,10-фенантролином, батофенантролином, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином).

- установлены закономерности образования супрамолекулярных ассоциатов каркасными металло-силсекквиоксанами. Медьсодержащие комплексы образуют 1D-3D координационные полимеры за счёт «контактов» с участием крупных ионов щелочных металлов (Rb, Cs). Супрамолекулярная организация фенантролинсодержащих комплексов реализуется различными способами: либо за счёт π - π стэкинг-взаимодействий фенантролинов, приводящих к 1D-2D координационным полимерам (для медьсодержащих соединений), либо к димерным ассоциатам (для марганецсодержащих соединений);

- были подробно изучены структурные перегруппировки и окислительные процессы при синтезе медьсодержащих силсекквиоксанов, что позволило направленно получить карбоксилатные производные медьсекквиоксанов;

- показано влияние инкапсулированных агентов (хлорид-аниона и молекулы воды) на закономерности структурообразования медь- и марганецсодержащих силсекквиоксановых каркасов.

- полученные комплексы были протестированы в гомогенных реакциях окислительной функционализации углеводородов (в окислении циклогексана достигнут высокий выход продуктов окисления – 45%), в реакциях гидроксикарбоксилирования, и реакции C-O арилирования бензойных кислот по Чану-Эвансу-Ламу. Впервые была показана каталитическая активность марганецсилсекквиоксанов в гомогенных реакциях окислительного амидирования спиртов и альдегидов, демонстрирующие высокую эффективность.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена тем, что были предложены эффективные *one-pot* методы молекулярного дизайна медь- и марганецсесквиоксана, в том числе – контролируемого получения надмолекулярных производных. Обнаруженная высокая каталитическая активность медь- и марганецсесквиоксана перспективна для получения лекарственных веществ и функционализации инертных углеводов в мягких условиях.

Оценка достоверности результатов исследования обосновывается тем, что для проведения исследований были использованы современные методы физико-химического анализа: РСИ, XANES-, УФ- и ИК-спектроскопии, а также элементный анализ методом РФА при изучении строения синтезированных комплексов. Строение и выходы продуктов каталитических превращений было установлено хроматографическими методами анализа, ИК- и ЯМР-спектральными исследованиями.

Личный вклад автора состоит в формулировке целей и задач диссертации, выборе объектов и методе их исследования. Автором собственноручно проведены синтезы Cu- и Mn-содержащих сил- и гермсесквиоксана, исследования по изучению их строения, а также каталитическому скринингу полученных комплексов, включая обработку спектральных и хроматографических данных продуктов каталитических превращений. Автор принимал непосредственное участие в описании и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

Диссертация Астахова Григория Сергеевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по разработке методов синтеза семейства каркасных сил- и гермсесквиоксана, содержащих ионы переходных (меди, марганца) и щелочных (натрия, рубидия, цезия) металлов.

Заключение диссертационного совета подготовили: Шевельков Андрей Владимирович д.х.н., член-корреспондент РАН профессор, 1.4.1 Неорганическая химия (по химическим наукам), Кузнецов Алексей Николаевич д.х.н., член-корр. РАН, 1.4.1 Неорганическая химия (по химическим наукам), Ковальчукова Ольга Владимировна д.х.н., профессор, 1.4.1 Неорганическая химия (по химическим наукам)

На заседании 29.06.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Астахову Григорию Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

29 июня 2023 года