

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Митрофанова Александра Юрьевича

«Фосфонаты фенантролинового ряда в создании регенерируемых катализаторов для процессов “зеленой химии”», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия, 02.00.01 – неорганическая химия

Катализ комплексами переходных металлов является одним из наиболее востребованным разделом современной органической химии. Прежде всего это связано с очень широким набором реакций, которые проводятся при содействии комплексами металлов, и которые совершенно невозможно было бы реализовать согласно классическим методам органической химии. Огромный потенциал для практического использования ставит задачу для поиска не только наиболее эффективных реакций, но и для разработки экологически приемлемых процессов, подразумевающих минимизацию количества реагентов и растворителей, а также сокращение побочных продуктов и отходов. Один из способов для достижения вышеперечисленных целей является иммобилизация катализатора, то есть переход от гомогенных условий к гетерогенным за счет привязки катализатора к нерастворимому носителю. Поэтому представленная работа, посвященная созданию новых иммобилизованных и регенерируемых каталитически активных систем, и изучению процессов с их участием, **является актуальной.**

Диссертационная работа изложена на 152 страницах и включает в себя литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы

В литературном обзоре рассмотрены различные варианты использования фенантролиновых лигандов в процессах, катализируемых комплексами и солями меди. Отмечу, что обзор является весьма обстоятельным, и покрывает не только ставшие уже стандартными реакции кросс-сочетания, но и самые современные фоторедокс-реакции. Полагаю, что обзор может быть опубликован самостоятельно.

Научная новизна работы заключается в синтезе иммобилизированных комплексов на основе рутения, палладия и меди, и изучении некоторых реакций с их участием. Исследованы различные способы связывания комплекса с подложкой, в том числе создание гетерогенной системы при гидролизе алкоксидов титана, модифицирование поверхности оксида титана комплексами с фосфонатной группой, и пришивкой лиганда на поверхность оксида титана, с последующим комплексообразованием металла.

Представленную работу можно условно разделить на несколько логических частей: синтез функционализированных фенантролиновых лигандов, получение комплексов на их основе, получение иммобилизированных систем и использование этих систем в качестве гетерогенных катализаторов в ряде стандартных процессов.

В первой части автор сосредоточился на получении фенантролинов, содержащих фосфонатный фрагмент, с помощью которого может осуществляться привязка лиганда к подложке. После этого была получена серия комплексов новых лигандов с солями меди, палладия и рутения.

Затем автор перешел к изучению способов приготовления образцов иммобилизированных катализаторов, на мой взгляд этот раздел по уровню задачи является наиболее сложным. Действительно, первоначально была предпринята попытка использовать золь-гель метод для формирования гетерогенных систем на основе оксида титана и фенантролиновых лигандов. Синтезированные образцы анализировались при помощи элементного анализа и ИК-спектроскопии, что позволило сделать вывод о том, что при иммобилизации не происходит деструкция органического компонента. Однако оказалось, что полученные образцы обладают достаточно низкой удельной поверхностью. Попытка провести иммобилизацию уже готовых комплексов также привела к образцам с неприемлемыми характеристиками. И только третий способ — модификация поверхности мезопористого оксида титана комплексами, содержащими фосфорильную группу, позволил получить материал с удельной поверхностью, которая позволила бы рассчитывать на эффективность гетерогенной системы. Структурная гомогенность

приготовленных материалов подтверждена методом твердотельного ЯМР по ядрам ^{31}P .

В заключительной части работы была изучена возможность использования иммобилизованных катализаторов в реакциях C-C, C-N и C-P сочетания, а также в реакции фенилацетилена с бис(пинаколил)диборным реагентом. Следует отметить, что в работе показана возможность рециклизации катализатора. Подчеркну, что в ряде случаев используемый катализатор оказался сопоставим по своей эффективности с гомогенной системой. Кроме того, было продемонстрировано, что в реакции практически не протекает (не более 0.1%) так называемый личинг — вымывание металла из гетерогенной системы в раствор (это важно, поскольку перешедший в раствор металл далее может катализировать реакцию в гомогенных условиях). В общем, работа производит очень хорошее впечатление. Следует подчеркнуть, что автор использует весь арсенал физико-химических методов, которые применялись не только для подтверждения структуры и элементного состава, но и как метод исследования. Это и рентгеноструктурный анализ (в работе очень много структур!), и твердотельный ЯМР, и ИК спектроскопия, и атомно-абсорбционная спектрометрия.

Практическая значимость работы заключается в создании новых гетерогенных систем на основе фенантралиновых комплексов меди, которые используются как регенерируемые катализаторы для ряда реакций. Поскольку отделение гетерогенного материала не представляет труда, данный метод может найти практическое приложение, например, для очень востребованной реакции аминирования галогенаренов.

Принципиальных замечаний по работе у рецензента нет. Однако можно было бы рекомендовать использовать предложенные каталитические системы не только для сочетания стандартных субстратов (например, таких как арилиодиды), но и для субстратов, для которых реакции сочетания идут неэффективно (например, арилхлориды).

Полученные в диссертации выводы являются обоснованными и в полной мере подтверждены экспериментальными и расчетными данными. Работа Митрофанова А. Ю. вносит вклад в химию металлокомплексного катализа.

Результаты проведенного исследования опубликованы в двух статьях в престижных международных журналах (*Synthesis* и *Eur J. Inorg. Chem.*) и представлены на ряде конференций. Публикации полностью передают содержание диссертации.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы для использования в ИОХ РАН (Москва), ИНЭОС РАН (Москва), ИОФХ КазНЦ РАН (Казань), УрФУ (Екатеринбург), ИрИХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа).

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Митрофанова Александра Юрьевича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским (докторским) диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Митрофанов Александр Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия

Зав. лабораторией функциональных
органических соединений ИОХ РАН
д.х.н.

Дильман Александр Давидович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

E-mail: dilman@ioc.ac.ru, Тел: +7-910-405-69-88

Подпись А.Д. Дильмана заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



И.К. Коршевец