

Отзыв официального оппонента
на диссертацию 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 и 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация Митрофанова Александра Юрьевича посвящена синтезу диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов, исследованию реакций их комплексообразования с атомами Cu(I), Cu(II), Pd(II), Ru(II), разработке способов иммобилизации полученных соединений на частицах диоксида титана и исследованию каталитических свойств полученных таким способом продуктов. **Указанные автором возможные области использования полученных соединений и материалов на их основе хорошо иллюстрируют актуальность и практическую значимость его работы.** Предложенные автором методики функционализации 1,10-фенантролина позволили получить ему ряд новых органических соединений, которые очень интересны в качестве полифункциональных лигандов для решения задач, связанных с иммобилизацией координационных соединений и получением координационных полимеров. При синтезе диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов диссертант столкнулся с некоторыми трудностями, которые успешно преодолел и получил нужные для его дальнейшей работы вещества. Эти экспериментальные данные, несомненно, могут быть использованы и для функционализации других азотистых гетероциклов. Последовательность работы диссертанта была следующая: синтез органических лигандов, получение и исследование свойств координационных соединений на их основе и разработка способов иммобилизации, исследования каталитической активности.

В основе успеха данной работы лежит синтез диссертантом серии моно-, ди- и три- фосфорилированных производных 1,10-фенантролина. Именно это сделало возможным осуществление исследований, которые относятся уже к области координационной химии. Вторым большим успехом в области синтеза органических лигандов является получение фосфорилированных лигандов с легко гидролизруемыми эфирными группами. Этот результат может быть успешно использован для иммобилизации и

других типов лигандов и наверняка привлечет внимание широкого круга специалистов.

Принципиально важным этапом работы был синтез координационных соединений, их изучение, анализ влияния положений фосфорильных группировок и природы исходных солей металлов на строение образующихся координационных соединений, исследование каталитической активности полученных соединений. В случае реакции монозамещенного 1,10-фенантролина с нитратом меди автором показана возможность образования комплекса с двумя хелатно связанными молекулами и образование координационного полимера с одной хелатно связанной молекулой. Строение продуктов реакции определяется соотношением реагентов. Реакции нитрата меди с дифосфорилированными производными 1,10-фенантролина автор проводил при соотношении, благоприятном для образования именно координационных полимеров. Однако в итоге были получены биядерные комплексы близкого состава. Вероятно, эти результаты демонстрируют существенную роль стерических факторов в формировании координационных полимеров, поскольку одним из следствий появления второго объемного заместителя будет сильное ослабление или даже «выключение» стэкинг-взаимодействий за счет экранирования объемными заместителями ароматических фрагментов. Эти результаты показывают структурное разнообразие супрамолекулярных структур, которые могут быть реализованы в исследуемых системах. Причем самыми очевидными факторами, которые могут повлиять на строение образующихся продуктов являются природа растворителя и соотношение реагентов. Автор правильно отметил важность роли нитрат-ионов в формировании структур и сделал вполне логичный шаг, обратив внимание на подобные реакции с карбоксилатными комплексами меди. С тремя различными типами фенантролиновых лигандов им были получены три комплекса, что опять-таки демонстрирует структурное разнообразие соединений, которые могут быть выделены из этих систем. На примере реакций с биядерным ацетатным комплексом меди показано, что исключить хелатную координацию меди фосфорилированным 1,10-фенантролином можно в случае наличия объемных заместителей в α -положении. Вероятно, важна роль не только положения, но и размера заместителя. Хотя автор не провел детального исследования того, какие еще комплексы меди могут быть получены при использовании нитрата и ацетата меди, он в достаточной степени охарактеризовал указанные системы и с точки зрения поставленных задач ограниченность исследования вполне оправдана.

Некоторые из полученных соединений были переведены в легко гидролизуемые формы, для генерирования якорной группировки $-\text{PO}(\text{OH})_2$. С использованием золь-гель процессов были разработаны эффективные методики иммобилизации полученных комплексов на частицах диоксида титана. Это достигалось получением гетерометаллического соединения за счет реакции с избытком алкоксида титана и последующим контролируемым гидролизом, который приводил к образованию частиц диоксида и фрагмента

фосфоновой кислоты. Поскольку этот результат демонстрирует возможность иммобилизации комплексов на оксиде металла, то вероятно он может быть использован и в других случаях. Например, для иммобилизации на частицах оксида железа магнитной жидкости. Очень важна продемонстрированная автором стадия образования гелей на основе оксида титана, поскольку это показывает принципиальную возможность получения соответствующих аэрогелей. Диссертант правильно указал на перспективность использования полученных им комплексов рутения для решения задач фотовольтаики. Автор разработал и способ иммобилизации, основанный на прививке лигандов к мезопористому оксиду титана с последующей сорбцией комплекса. Таким образом, были успешно решены задачи получения каталитически активных комплексов с фосфонатной якорной группой на различные типы поверхностей. Полученные диссертантом соединения показали высокую каталитическую активность в ряде важных реакций органического синтеза. Диссертант проявил себя в своей работе как грамотный химик-органик и как специалист в области химии координационных соединений. Поэтому совершенно справедливо то, что работа представлена одновременно по специальности органическая химия и неорганическая химия.

Следует отметить очень четкое разделение описания экспериментальных результатов, достоверность которых не вызывает сомнения, и предположений и выводов автора. Поскольку исследуемые им объекты очень сложные, интерпретация полученных данных также оказывается весьма непростой задачей. При этом даже при не совсем удачном объяснении наблюдаемых явлений остается возможность альтернативного объяснения. Но в любом случае следует приветствовать то, что диссертант дает свое объяснение экспериментальным результатам. Так при исследовании иммобилизации комплексов 17б и 17е, он установил, что, хотя иммобилизация фенантролинового лиганда протекает количественно, имеет место значительная потеря меди. Диссертант предположил, что при иммобилизации часть комплекса разрушается. Следует сказать, что поскольку все это установлено для веществ, в которых соединения меди присутствуют на фоне очень большого избытка диоксида титана, можно подчеркнуть очень хорошее качество эксперимента в данной работе. Однако, опираясь на эти же самые экспериментальные данные, можно предложить и альтернативное объяснение. Поскольку самим автором продемонстрировано на ряде примеров образование комплексов, в которых с атомом меди хелатно связаны два фенантролиновых лиганда, то и данном случае при сорбции комплекса возможно протекание реакции диспропорционирования, в результате которой половина меди будет сорбироваться в форме бисхелатного комплекса, а половина останется в растворе. Поскольку активация якорных групп приводит к образованию комплекса с большим отрицательным зарядом, оттого уход из внутренней сферы комплекса галогенидных анионов и замена их на нейтральные хелатирующие лиганды становятся более вероятным. Хотя такое объяснение возможно более

правильное, его нельзя использовать в качестве замечания без дополнительной информации.

Комплексы с фосфонатными якорными группами могут быть иммобилизованы и на различные органические матрицы. Вполне ожидаемо взаимодействие с алифатическими аминами, в частности на полиэтиленiminaх, причем этот процесс можно промоделировать на низкомолекулярных аналогах от этилендиамина до тетраэтиленпентамина. В этом случае мог бы быть реализован еще один способ иммобилизации за счет образования ионной пары, возникающей при взаимодействии фосфоновой кислоты с амином.

При чтении диссертации возник ряд замечаний, причем, скорее в духе пожеланий, направленных на усиление сделанных выводов, получение более полной информации о полученных веществах и расширению границ использования разработанных и осуществленных автором экспериментальных методик.

1. Металлы, использованные автором, часто образуют редокс-активные соединения. Особенно это касается соединений меди и рутения. Для установления присутствия в реакционных средах Cu(II) и Ru(III) было бы целесообразно использовать ЭПР-спектроскопию. Этот метод следовало бы использовать и для исследования соединений Cu(I), поскольку он бы показал присутствие или отсутствие Cu(II). Но даже для иммобилизованных комплексов меди(I) можно было применить метод ЭПР, предварительно обработав их окислителем.
2. Упоминание в данной работе представлений принципа мягких и жестких кислот и оснований (*HSAB theory*) возможно даже излишне. Строение координационных соединений в большей степени определялось возможностью образования устойчивых хелатных циклов и стерическими факторами. Хотя автор в целом правильно сопоставляет свои объекты исследования с этой точки зрения. Но медь(II) по этой классификации относится все же не к жестким кислотам, а к промежуточным. Соединения меди с N-донорными лигандами не менее типичны, чем с O-донорными. Аминокомплексы меди(II) весьма устойчивые и тривиальные соединения. Кроме того, пиридин и его многие производные относятся к промежуточным основаниям, то есть более предпочтительны для меди(II), чем многие O-донорные лиганды (В данной работе было бы достаточно отметить, что медь(II) значительно более жесткая кислота, чем типичная мягкая кислота медь(I)).
3. Ошибочно сообщается о том, что реакция фосфонатов 2e и 2ж с ацетатом меди привела к замещению части ацетат-ионов в координационной сфере меди на молекулы фенантролина. В одном случае произошло замещение координированных молекул ацетонитрила и разрушение биядерной структуры, но

соотношение атомов меди и карбоксилатных анионов осталось прежним, поскольку не произошло изменения степени окисления меди и координации каких-то других анионов. Во втором случае протекает более сложная реакция, но в образующемся шестиядерном комплексе указанное соотношение также остается прежним. В автореферате, к сожалению, не приведены формулы упомянутых соединений, что затрудняет понимание материала.

4. Автор пишет, что состав и структура полученных комплексов были подтверждены результатами методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Но в данной ситуации это очень неравноценные аргументы. Скорее следовало бы сделать акцент на подтверждении структуры и фазовой чистоты (в пределах ошибки метода) именно методом РФА. Здесь автор недостаточно четко показал безукоризненность своих доказательств.
5. Погрешность измерения длин связей и углов положено округлять до одной значащей цифры, то есть писать следует не 1,9681(16)Å, а 1,968(2)Å

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Работа хорошо написана, она позволяет охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста, способного планировать и решать сложные научные задачи на современном уровне.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора отражает его хороший профессиональный уровень.

Выводы по выполненной работе вполне отражают основные достижения диссертанта.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Московском государственном университете тонких химических технологий имени им. М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Автором решен целый ряд нетривиальных научных задач, связанных с направленным синтезом полифункциональных органических лигандов, исследованием их конкурентной координации различными металлоцентрами и разработке способов иммобилизации на различных оксидных матрицах. Научная новизна и достоверность полученных результатов соответствуют самым высоким требованиям. **Диссертация соответствует паспорту**

специальности 02.00.03 - Органическая химия в пунктах 1. Выделение и очистка новых соединений. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 6. Развитие систем описания индивидуальных веществ. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами. 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Александра Юрьевича Митрофанова полностью соответствует требованиям п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия и по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
Химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

Сидоров А.А.



119991, Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: 8 (495) 955-48-17; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

«21» апреля 2015 г.

