

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Митрофанова Александра Юрьевича
«Фосфонаты фенантролинового ряда в создании регенерируемых катализаторов для процессов “зеленой химии”», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия

Развитие подходов к получению новых типов гибридных материалов, обладающих активными каталитическими свойствами как альтернатива гомогенным металлокомплексным катализаторам является одной из актуальнейших задач современного материаловедения. Задача является достаточно сложной и комплексной, так как требует одновременного дизайна каталитически активной молекулы с наличием функциональной группы для эффективной привязки к поверхности и в тоже время сохраняющей свой состав и каталитическую активность. С этой точки зрения использование органических фосфоновых кислот и их эфиров весьма перспективно, так как “*a priori*” позволяет решать большинство описанных выше задач. В связи с этим тематика диссертационной работы Митрофанова А.Ю., посвященная синтезу и изучению каталитических свойств нового типа высокоэффективных, универсальных и регенерируемых гибридных органо-неорганических материалов на основе оксида титана и медных комплексов с фосфорилзамещенными фенантролиновыми лигандами, представляется важной и актуальной.

В диссертационной работе Митрофанова Александра Юрьевича предложен подход к получению широкого ряда новых моно-, ди- и тризамещенных фосфонатов 1,10-фенантролина, отличающихся расположением фосфонатного заместителя. Особенностью диссертационной работы является детальное изучение условий комплексообразования Cu(I), Cu(II), Ru(II) и Pd(II) с полученными лигандами и составов комплексов. На основе найденных закономерностей подобраны условия выращивания монокристаллов целевых соединений, расшифрованы их структуры и определены факторы, определяющие состав и кристаллическую упаковку. Обнаружено влияние состава и строения комплексов Cu(I) на их каталитические свойства в растворах на примере реакций арилирования ацетеленов, α -арилирования СН-кислот, аминирования и фосфорилирование арилгалогенидов. Установлено влияние стерических факторов на каталитические свойства. Впервые изучены различные способы получения гибридных органо-неорганических материалов на основе оксида титана и металлокомплексов Ru(II), Pd(II) и Cu(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами. Установлено, что наиболее эффективным способом иммобилизации медных комплексов является их постадийная сборка на поверхности оксида титана. Следует отметить, что в работе выявлены закономерности влияния положения якорной группы в лиганде и способа приготовления материала на каталитические свойства полученных материалов. Наиболее эффективным оказался материал, полученный прививкой 3-(диэтоксифосфорил)фенантролина на поверхность мезопористого оксида титана и последующим комплексообразованием с солью $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$.

Комплексообразование на поверхности материала является новой областью координационной химии и разработано в незначительной степени, что также вносит значительный вклад работы в фундаментальные основы современной неорганической химии. Полученный материал является высокоэффективным и регенерируемым катализатором для реакции арилирования терминальных ацетиленов и получения эфиров винилборных кислот при присоединении связи В-В к терминальным алкинам.

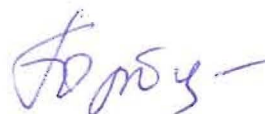
Совокупность большого круга современных экспериментальных методов исследования подтверждает достоверность полученных результатов и выводов, сделанных на их основе.

В качестве замечания к автореферату стоит отметить отсутствие синтетических деталей реакции фосфорилирования фенантролинов (количество катализатора, время реакции и тд) и реакций комплексообразования, хотя эти данные явно присутствуют в диссертации. На стр. 7 автореферата описана диссоциация смешанно-лигандных комплексов Cu(I) в полярных растворителях за счет замены иона брома на нейтральную молекулу метанола, что весьма сомнительно. Однако, данные замечания не снижают фундаментальной значимости диссертационной работы.

Результаты данной работы опубликованы в ряде ведущих высокорейтинговых международных журналов (Synthesis, Eur. J. Inorg. Chem.), а также докладывались на российских и международных профильных конференциях. Проведенные исследования вносят значительный вклад в развитие химии гибридных органо-неорганических каталитических материалов. Защита диссертационной работы по двум специальностям является оправданной, так как с одной стороны посвящена синтезу новых органических лигандов и изучению ряда каталитических органических реакций, а с другой стороны большая часть работы посвящена вопросам комплексообразования металлов с новыми органическими лигандами и разработке подходов к получению новых материалов на их основе. Актуальность, научный уровень, теоретическое и практическое значение, а также обоснованность выводов диссертационной работы соответствуют положениям, предъявляемым ВАК РФ, в частности, п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Митрофанов Александр Юрьевич - заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник

Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, д.х.н.(специальность
02.00.01 – неорганическая химия) проф.



Горбунова Ю.Г.

119991, Москва, Ленинский проспект

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Тел. +74959554874

