

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Института неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

чл.-корр. РАН Федин В.П.

«21» апреля 2015 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Митрофанова Александра Юрьевича

### **«ФОСФОНАТЫ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА В СОЗДАНИИ РЕГЕНЕРИРУЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия

Работа А.Ю. Митрофанова посвящена синтезу ранее неизвестных диэтиловых эфиров моно- и полифосфонатов фенантролинового ряда; получению комплексов этих лигандов с Cu(I), Cu(II), Pd(II), Ru(II); определению строения комплексов и изучению их каталитической активности (с упором на комплексы Cu(I)) в реакциях кросс-сочетания (образование связей C-C, C-P и C-N) с последующим получением на их основе гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида титана и изучения их каталитической активности в упомянутых типах реакций. Работа носит ярко выраженный междисциплинарный характер и включает в себя как оригинальный материал в области органической химии (синтез замещенных фенантролинов, изучение реакций образования связей C-C и C-гетероатом), так и неорганического синтеза (получение комплексов, модификация диоксида титана), поэтому представление работы по двум специальностям вполне оправдано.

Выбор данных объектов продиктован рядом факторов, органически вытекающих из стоящих перед современной химией проблем. Во-первых, все более широкое использование комплексов Cu(I) в реакциях кросс-сочетания самых разных типов, как альтернатива более дорогим палладиевым катализаторам. Во-вторых, фенантролин и его производные эффективно координируются к Cu(I) и (наряду с фосфинами) стабилизируют эту степень окисления. В третьих, на практике гораздо удобнее использовать гетерогенные иммобилизованные на поверхности носителя (например, диоксида титана) катализаторы. Иммобилизация может эффективно осуществляться путем включения присоединенной к координационному окружению каталитически активного металла фосфонатной группы в систему связей Ti-O подложки (ковалентное связывание). Однако, в четвертых, фосфонатные производные фенантролинов до настоящей работы отсутствовали.

В связи с этим актуальность данной работы не вызывает сомнений как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Диссертация имеет классическую структуру и содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (217 наименований). Диссертация изложена на 152 страницах, содержит необходимый иллюстративный материал (27 таблиц, 34 рисунка, 22 схемы, и большое количество структурных формул органических соединений и синтетических цепочек).

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цели и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре обсуждается подробно использование фенантролиновых лигандов в медном катализе, проиллюстрированы широкие возможности таких реакций для синтеза самых разных типов органических соединений, включая синтез биологически активных и природных соединений.

В экспериментальной части собраны методики синтеза фосфорилированных фенантролинов, координационных соединений на их основе, продуктов модификации диоксида титана лигандами и координационными соединениями на их основе, а также детали каталитических экспериментов. Все продукты адекватно охарактеризованы. Индивидуальность впервые синтезированных соединений доказана данными элементного анализа, а также данными ЯМР и масс-спектрометрии. Для ключевых соединений

выполнен рентгеноструктурный анализ. Особенно хочется отметить тщательность характеристики продуктов модификации диоксида титана, для которых выполнен полный элементный анализ на все элементы, приведены данные МАС  $^{31}\text{P}$ , ИК-спектры, а также определена площадь поверхности.

В главе, посвященной обсуждению результатов, описано получение Pd-катализируемой реакцией фосфонирования галогенированных фенантролинов ранее неизвестных диэтиловых эфиров моно- и полифосфонатов фенантролинового ряда с высоким выходом. Изучено комплексообразование этих новых лигандов с рядом переходных металлов – Cu(I), Cu(II), Ru(II), Pd(II). Методом ЯМР показано, что комплексы Cu(I) с фенантролинами являются весьма лабильными. Координационная способность замещенных 1,10-фенантролинов практически не зависит от присутствия в молекуле электроноакцепторных диэтоксифосфорильных заместителей (их числа и положения) и весьма похожа на незамещенный 1,10-фенантролин, для всех соединений, кроме стерически затрудненного 2,9-бисфосфоната. Тип координации фосфонированного фенантролина определяется природой металла по Пирсону: мягкие кислоты Льюиса (Cu(I), Ru(II), Pd(II)) координируют лиганды исключительно через атомы азота, по бидентатно-хелатному типу, в то время как Cu(II) проявляет сильную тенденцию к дополнительной (или даже исключительной) координации фосфорильного атома кислорода. При этом синтезированы и охарактеризованы методом РСА два необычных координационных полимера меди(II), содержащих диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновый лиганд в полимерной цепи.

Показано, что полученные комплексы меди(I) этих лигандов являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания (образование связей C-C и C-гетероатом, гетероатом = N, P). В качестве модельных реакций использовалось арилирование ацетиленов,  $\alpha$ -Арилирование CН-кислот по Хартли, аминирование арилгалогенидов, фосфонирование арилгалогенидов. На основании большого количества экспериментов сделан вывод о том, что смешанно-лигандные медные комплексы с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами являются эффективными катализаторами различных реакций кросс-сочетания и могут быть использованы для получения гетерогенных катализаторов.

На следующей стадии работы были 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. Были испробованы следующие подходы:

1) золь-гель иммобилизации металлокомплексов в матрицу оксида титана в органических растворителях;

2) модификация поверхности мезопористого оксида титана заранее синтезированными металлокомплексами с фосфонатной якорной группой;

3) пришивка лиганда с фосфонатной якорной группой на поверхность мезопористого оксида титана с последующей координацией лиганда. В результате сделан вывод, что наиболее эффективным способом иммобилизации медных комплексов является их постадийная сборка на поверхности оксида титана.

Было установлено, что каталитические свойства полученных материалов зависят от положения якорной группы в лиганде и способа приготовления материала. Наиболее эффективным оказался материал, полученный прививкой 3-(диэтоксифосфорил)фенантролина на поверхность мезопористого оксида титана и последующим комплексообразованием с комплексом  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ . Данный материал является высокоэффективным и регенерируемым катализатором для реакции арилирования терминальных ацетиленов (медь-катализируемой реакции Соногаширы) и получения эфиров винилборных кислот присоединением связи В-В к терминальным алкинам.

При чтении текста диссертации возник ряд замечаний:

1. На с. 24 на второй сверху схеме структурная формула комплекса бора должна соответствовать  $\text{CF}_3$ -производному,  $[\text{B}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_3)_3]^-$ .
2. На с. 55 предположение о замене бромид-иона на метанол в координационной сфере Cu(I) не является единственным возможным объяснением наблюдаемой динамики. Метанол является жестким основанием по классификации Пирсона и, скорее всего, не замещает бромид, а способствует его диссоциации (будучи более полярным и сильно сольватирующим анионы растворителем); к.ч. 3 для Cu(I) не является чем-то необычным.
3. Рис. 15 на с. 60 относится к соединению **6б**, о котором в тексте говорится, что атом меди в нем имеет квадратно-пирамидальное окружение. Однако на

рисунке окружение меди показано как 7-координированное, с бидентатными нитратными лигандами.

4. Рис. 16 на с. 61 относится к соединению **6e**, для которого заявлено квадратно-пирамидальное окружение. На рисунке же для двух атомов меди, одинаково маркированных как Cu(1), показано разное координационное окружение (к.ч. 5 и 6, соответственно). Более того, в подписи к рисунку имеются ссылки на пары атомов Cu-O, которые либо отсутствуют на рисунке (Cu-O(10), Cu-O(2)), либо являются несвязанными (Cu-O(7)).
5. Рис. 17, с. 63, снова изображает соединение **6e**, но уже с к.ч. Cu = 7, и двумя бидентатными нитратными лигандами!
6. На с. 93 делается вывод о том, что при иммобилизации происходит смещение равновесия в растворе накопление свободного лиганда в оксидной матрице. Можно ли повысить содержание металла в матрице повторной обработкой матрицы, например, в растворе  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ ?

Сделанные замечания носят преимущественно технический характер и не снижают положительного впечатления от тщательно спланированной и выполненной научной работы с применением широкого набора синтетических методов и физических методов идентификации, которыми автор прекрасно владеет. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 6 научных конференциях различного уровня, опубликованы в 2 статьях из перечня ВАК.

Автореферат полностью передает основное содержание диссертации. Полученные результаты и выводы несомненно будут востребованы в академических институтах (ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН, ИК РАН, НИОХ РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, МИТХТ, МХТУ, Университетах Казани, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Ростова, Новосибирска, Иркутска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

Можно резюмировать, что работа «Фосфонаты фенантролинового ряда в создании регенерируемых катализаторов для процессов «зеленой химии»» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Митрофанов Александр Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании семинара лаборатории  
Химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН (протокол № 12 от 20  
апреля 2015 г.)

Главный научный сотрудник лаборатории

Химии кластерных и супрамолекулярных соединений

ФГБУН ИНХ СО РАН,

доктор химических наук, профессор

г. Новосибирск, 630090, проспект Лаврентьева 3

тел. +7 38323165845

e-mail: [caesar@niic.nsc.ru](mailto:caesar@niic.nsc.ru)

Соколов Максим Наильевич

