

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, член-корр. РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Алексеевой Виктории Андреевны на тему: «Дизайн химических реакторов и каталитических систем для органического синтеза с применением 3D-печати» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

доктор химических наук, член-корр. РАН,
ведущий научный сотрудник Лаборатории новых
физико-химических проблем ФГБУН Института
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



А.Г. Мартынов

Подпись д.х.н., член-корр. РАН А.Г. Мартынова
удостоверяю

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН



Медведева Е.С.

31 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Алексеевой Виктории Андреевны
«Дизайн химических реакторов и каталитических систем для органического синтеза с
применением 3D-печати»
по специальности 1.4.4 – Физическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Мартынов Александр Германович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия)
Ученое звание	член-корр. РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Лаборатория новых физико-химических проблем
Почтовый индекс, адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4
Веб-сайт	https://www.phyche.ac.ru/
Телефон	+7 (495) 955 46 01
Адрес электронной почты	martynov@phyche.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Kolomeychuk F.M., Safonova E.A., Polovkova M.A., Sinelshchikova A.A., <u>Martynov A.G.</u>, Shokurov A. V., Kirakosyan G.A., Efimov N.N., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. Switchable Aromaticity of Phthalocyanine via Reversible Nucleophilic Aromatic Addition to an Electron-Deficient Phosphorus(V) Complex // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143, № 35. — P. 14053–14058. 2. Shokurov A. V., Yagodin A. V., <u>Martynov A.G.</u>, Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Selektor S.L. Octopus-Type Crown-Bisphthalocyaninate Anchor for Bottom-Up Assembly of Supramolecular Bilayers with Expanded Redox-Switching Capability // Small. 2022. Vol. 18, № 2. — P. 2104306. 3. Bunin D.A., <u>Martynov A.G.</u>, Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. Robust route toward cationic phthalocyanines through reductive amination // Dyes Pigm. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 207, № August. — P. 110768. 4. <u>Martynov A.G.</u>, Horii Y., Katoh K., Bian Y., Jiang J., Yamashita M., Gorbunova Y.G. Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and

applications // Chem. Soc. Rev. 2022. Vol. 51, № 22. — P. 9262–9339.

5. Kroitor A.P., Dmitrienko A.A., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Sorokin A.B. Substitution pattern in ruthenium octa-n-butoxyphthalocyanine complexes influence their reactivity in N–H carbene insertions // Org. Biomol. Chem. Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 21, № 1. — P. 69–74.

6. Kroitor A.P., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S., Kirakosyan G.A., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Sorokin A.B. Picket-fence ruthenium(II) phthalocyanines bearing (1R,2S,5R)-menthoxy groups as prototype of chiral catalysts // Dyes Pigm. Elsevier Ltd, 2024. Vol. 222, № September 2023. — P. 111830.

7. Kroitor A.P., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Sorokin A.B. Non-aggregated ruthenium naphthalocyanine enabling homogeneous carbene insertion into N-H bonds at low catalyst loading // Dalton Trans. Royal Society of Chemistry, 2025. Vol. 54, № 10. — P. 4018–4024.

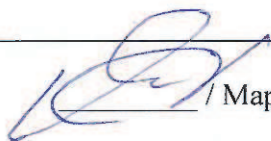
8. Kroitor A.P., Dmitrienko A.A., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Sorokin A.B. (1R,2S,5R)-Menthyl-substituted ruthenium(II) phthalocyanines: How many chiral inductors are required for enantioselective catalysis? // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2025. Vol. 29, № 5–6. — P. 726–735.

9. Kroitor A.P., Dmitrienko A.A., Kirakosyan G.A., Lorentz C., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Sorokin A.B. Designing Ruthenium Phthalocyanine with Chiral Pockets Formed by (1R,2S,5R)-Menthoxy Groups for Enantioselective Catalysis // ACS Catal. 2025. Vol. 15. — P. 4984–5001.

10. Dmitrienko A.A., Kroitor A.P., Demina L.I., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Martynov A.G., Sorokin A.B. How far is far? Weak noncovalent interactions govern enantioselective cyclopropanation catalyzed by ruthenium phthalocyanine with remote (R)-BINOL substituents // J. Catal. Elsevier Inc., 2025. Vol. 452, № September. — P. 116443.

11. Kroitor A.P., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Sorokin A.B. Non-aggregated ruthenium naphthalocyanine enabling homogeneous carbene insertion into N–H bonds at low catalyst loading // Dalton Trans. Royal Society of Chemistry, 2025. Vol. 54, № 10. — P. 4018–4024.

Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

 / Мартынов А.Г.

Подпись член-корр. РАН Мартынова А.Г. удостоверяю
Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
НА ДИССЕРТАЦИЮ АЛЕКСЕЕВОЙ ВИКТОРИИ АНДРЕЕВНЫ
«ДИЗАЙН ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ»,
ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1.4.4 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Изготовление моделей лабораторного оборудования с использованием аддитивных технологий расширяет не только ассортимент возможных лабораторных функциональных элементов, емкостей и реакторов, но и позволяет сделать это оборудование доступным для научных центров различного уровня, при наличии в них 3D-принтеров и подходящих материалов для печати. Использование 3D-печати позволяет получать реакторы с уникальными внутренними геометриями, с пористыми элементами, модифицированными катализаторами и т.п., что, несомненно, вносит вклад в развитие методов органического синтеза, в возможности масштабирования сложных технологических процессов, унификацию и улучшение воспроизводимости различных синтетических процедур.

Эти факторы определяют *актуальность* диссертационной работы Алексеевой Виктории Андреевны, целью которой стало развитие и экспериментальное обоснование методологии применения аддитивных технологий для проектирования, изготовления и использования химических реакторов и каталитических систем нового поколения для процессов тонкого органического синтеза.

Задачи диссертационной работы включали изучение технологических возможностей использования методов послойного наплавления термопластичных материалов и селективного лазерного плавления металлических порошков для изготовления химических реакторов различной конструкции с учётом как физико-химических свойств используемых полимеров, так и условий проведения каталитических реакций. Особое внимание уделялось решению инженерных задач – повышению герметичности, устойчивости к давлению и вакуума, безопасному разрушению элементов реактора при превышении критического давления. Также решалась задача создания многоразовых элементов реакторов с поверхностями,

модифицированными каталитически-активными наночастицами, для использования этих элементов в гетерогенном катализе.

Структура диссертационной работы является общепринятой, работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (186 наименований) и приложений. **Автореферат** диссертации полностью отражает содержание проделанной работы и включает все необходимые подразделы (общая характеристика работы, основное содержание работы, основные результаты и выводы, список публикаций по теме диссертации, а также благодарности).

Во **Введении** диссертации рассмотрены различные типы технологий и материалов, используемых в 3D-печати, проанализированы достоинства и недостатки каждого из методов. Автор приводит примеры использования аддитивных технологий для создания лабораторного оборудования и реакторов различного назначения, а систематизированные в таблице 1 примеры каталитических реакций, проводимых в распечатанных реакторах, убедительно доказывают не только глобальный интерес к данной тематике, но и определяют направления исследований в представленной диссертационной работе, необходимых для дальнейшего внедрения аддитивных технологий в химическую практику.

В **Обсуждении результатов** автор рассматривает применение метода послойного наплавления термопластичных материалов (FFF) для конструирования химических реакторов с использованием материалов общего назначения и инженерных пластиков (раздел 3.1), а также суперконструкционных пластиков (раздел 3.2). Проведены простые, но вместе с тем важные тесты на устойчивость материалов к агрессивным средам – полярным органическим растворителям, серной кислоте и растворам гидроксида натрия различных концентраций, к нагреванию и механическим нагрузкам. Всё это позволило сформулировать выводы о том, какие полимерные материалы оптимальны для использования в качестве материалов для производства химических реакторов FFF-технологией. На основании данных выводов автором предложена конструкция проточного реактора, распечатанного из полиамида-6, армированного углеродным волокном, для трансферного гидрирования дифенилацетилена. Реакторы из суперконструкционных пластиков показали хорошие эксплуатационные характеристики для проведения реакции гидрирования дифенилацетилена в жестких условиях – в среде горячих полярных растворителей в

присутствии сильного основания – КОН. Хотя для полиэфирэфиркетона методом масс-спектрометрии было выявлено некоторое вымывание компонентов полимерной матрицы, наличие этих примесей в реакционной среде не влияло на характеристики каталитического процесса, и, таким образом, данный суперконструкционный материал, несмотря на свою высокую стоимость, в определенных случаях может иметь преимущества перед пластиками общего назначения.

В разделе 3.3 продемонстрированы возможности использования FFF-технологии для конструирования реакторов различной геометрии, функционирующих при повышенном давлении. В качестве модельных процессов были использованы реакции присоединения различных О-, S- и N-нуклеофилов к ацетилену, генерируемому в герметично-закрытых реакторах из карбида кальция. Оптимальным полимером для создания реакторов оказался стеклонеполненный полипропилен PP-GF30. Продемонстрирована возможность повторного использования реакторов. В качестве инженерного решения проблемы взрывной разгерметизации реакционных емкостей было предложено использование предохранительных модулей – разрывных мембран, интегрированных в крышки реакторов.

Полимерные материалы могут быть также использованы в качестве носителей для изготовления картриджей, используемых в качестве гетерогенных катализаторов для оптимизации и улучшения воспроизводимости отдельных стадий органического синтеза. В разделе 3.4 показано, что иммобилизация наночастиц палладия на подобных картриджах определяется не только природой полимера, но и методом нанесения наночастиц. На примере трансферного гидрирования дифенилацетилена показано, что наибольшую эффективность проявили картриджи из полиоксиметилена, модифицированного методом термического осаждения, и картриджи из полиамида, модифицированного методом кислотного-индуцированного осаждения. Продемонстрирована возможность повторного использования картриджей.

В разделе 3.5 рассмотрены возможности использования метода селективного лазерного плавления (SLM) для конструирования металлических реакторов. На примерах ряда ключевых реакций органического синтеза, включающих Pd-катализируемое кросс-сочетание и винилирование, проведена оценка химической совместимости и каталитической активности материала SLM-реакторов. Показано, что стенки таких реакторов способны удерживать каталитически-активные остатки

палладия, что определяет потенциал применения металлических реакторов не просто как емкостей для проведения реакций, но как интегральных частей гетерогенных каталитических систем. Предложены конструкции металлических структур, обеспечивающих эффективное перемешивание реакционных смесей и их улучшенный контакт с каталитически-активными поверхностями. Разработаны методы иммобилизации наночастиц палладия на таких структурах, и показано, что предварительное нанесение слоя углерода методом магнетронного распыления способствует более эффективному удерживанию наноструктурированного катализатора на металлических поверхностях.

В *Экспериментальной части* и описаны использованные сырье, приборы и методы. В *Приложениях* приведены оптимальные параметры 3D-печати, а также представлены фотографии изготовленных образцов.

По результатам работы сформулированы *выводы*, и определены *перспективы* дальнейшего развития тематики диссертационной работы.

Совокупность полученных данных определяет *научную новизну* и *практическую значимость* исследования, заключающуюся, прежде всего, в формулировке рекомендаций по оптимальному выбору различных типов материалов для печати 3D-реакторов различного назначения.

По материалам исследования опубликованы три статьи в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, в том числе в одном журнале первого квартиля WoS/Scopus. Все основные положения диссертации представлены на двенадцати престижных научных конференциях российского и международного уровней.

Работа аккуратно *оформлена*, текст написан грамотным научным языком с незначительным количеством опечаток. В работе представлен наглядный иллюстрационный материал, в достаточно подробной степени дающий представления о дизайне и конструкции используемых реакционных емкостей, а также о процессах иммобилизации наночастиц на поверхностях различных типов.

К работе имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний технического характера.

1. На стр. 56 автор пишет о том, что «такие пластики, как PP и PA, плохо подходят для 3D-печати методом FFF при использовании недорогих настольных

принтеров из-за их высокой усадки». Как автор оценивает категорию принтеров, использованных в диссертационной работе?

2. Можно ли оценить экономические показатели перехода от традиционных стеклянных конструкционных элементов к распечатанным реакторам? Это особенно интересно в тех случаях, когда показатели эффективности реакций в обоих типах сосудов принципиально не различаются.

3. В разделе 3.1.6 говорится о параметрах печати – коэффициентах экструзии и пр., и влиянии этих параметров на герметичность изделий из полипропилена (PP) и поликарбоната (PC+). В приложениях приведены таблицы с параметрами, использованными при печати ряда изделий, однако для данных полимеров таблицы с параметрами отсутствуют. Также было бы интересно узнать – сколько экспериментов по 3D-печати было проведено, пока не были найдены оптимальные параметры для печати герметичных реакторов?

4. Масс-спектрометрическое исследование вымывания компонентов полимерной матрицы в ДМФА проведено только для полиэфирэфиркетона, хотя такой эксперимент было бы целесообразно провести для всех изученных полимеров, используя жидкие фазы, полученные после проведения экспериментов по деформации полимеров. Вероятно, результаты такого исследования были бы полезны для интерпретации различий в выходах реакций в стекле и пластиковых реакторах.

5. Насколько целесообразно было проведение тестовых реакций винилирования, протекающих в нагретом ДМСО, в реакторах из полиамида PA6-CF (раздел 3.3.3.1), при том, что ранее, при испытании устойчивости полимерных материалов в агрессивных средах (рисунок 16) было показано, что данный полимер не подходит для печати реакторов?

6. До какой степени можно уменьшать толщину стенок реакторов, распечатанных из полимерных материалов, для снижения разницы внешней и внутренней температур реакторов (таблицы 8-10) без потери их функциональных характеристик?

7. В описании экспериментов, связанных с конструированием каталитических картриджей отсутствуют данные о том, принимали ли участие стенки реакционной емкости в сорбции наночастиц палладия при нанесении их на полимерные носители. Отсутствуют данные об остаточном содержании палладия в растворе. Сравнение каталитической активности различных картриджей, приведенное в таблице 14,

представляется не совсем корректным без понимания того, сколько именно палладия связалось с поверхностью каждого из картриджей.

8. Хотя для каталитических картриджей не так принципиальны вопросы герметичности конструкций, вопрос о химической стабильности полиоксиметилена, как оптимального носителя наночастиц палладия, остается актуальным, однако результаты тестирования данного полимера на химическую устойчивость в диссертации отсутствуют.

9. Более эффективная сорбция наночастиц палладия на поверхности металлических реакторов может рассматриваться и как преимущество, и как недостаток SLM-технологии (стр. 130), в связи с чем возникает вопрос – можно ли сформулировать рекомендации по очистке реакторов после Pd-катализируемых реакций для улучшения воспроизводимости реакций?

10. При исследовании каталитически-активных стальных SLM-подложек для получения наночастиц палладия использовали реакцию восстановления PdCl_2 гипофосфитом натрия в водном растворе, однако оказалось, что поверхность, модифицированная такими частицами, не обладает каталитической активностью. Далее переходили к другому источнику палладия – $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, но перед нанесением проводили обработку поверхности в соляной кислоте, и только тогда были получены работающие гетерогенные катализаторы. Неудача в первом случае была связана с отсутствием активности у частиц как таковых, или с тем, что не проводили обработку поверхности стального реактора?

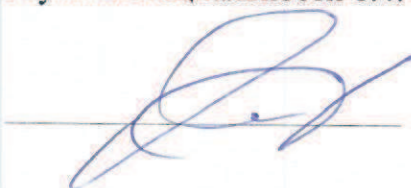
11. Не все аббревиатуры, встречающиеся в тексте, могут быть найдены в списке сокращений, а в автореферате (стр. 6 и 9) расшифровки аббревиатур полимеров не приводятся в принципе.

Указанные замечания *не уменьшают* значимости диссертационного исследования, а сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

Таким образом, диссертационная работа Алексеевой Виктории Андреевны «Дизайн химических реакторов и каталитических систем для органического синтеза с применением 3D-печати» по актуальности, новизне, практической и теоретической значимости, объему экспериментальных работ, количеству и уровню публикаций, достоверности результатов и обоснованности выводов *полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям*, установленным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного

Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор, Алексеева Виктория Андреевна, *заслуживает* присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

«05» декабря 2025 года



Мартынов Александр Германович

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия),

Ведущий научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4.

Email: martynov@phych.ac.ru

Тел.: +7 (495) 955 46 01

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой Алексеевой В.А. в диссертационном совете 24.1.092.02, и их дальнейшую обработку.

Подпись Мартынова А.Г. заверяю:

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН



Медведева Е.С.

