

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Волостных Марины Владимировны  
на тему: «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальностям  
02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертационная работа Волостных М. В. посвящена разработке методов направленного синтеза *мезо*-порфиринилфосфонатов  $A_2B$  типа, исследованию процессов самосборки их металлокомплексов, а также поиску путей получения гибридных органо-неорганических материалов на основе порфиринилфосфонатов  $A_2B$  и  $A_4$  типов и диоксида титана. Порфиринилфосфоновые кислоты и их производные, по сравнению с другими функционализированными порфиринами (пиридил-, имидазолил-, карбоксилато- и др.) мало изучены. Однако эти соединения представляют существенный интерес, поскольку могут быть полезны при получении различных молекулярных материалов. Поэтому тема исследования представляется актуальной, а поставленные задачи – значимыми.

При решении поставленных задач Волостных М. В. выполнен большой объем поисковой и экспериментальной работы. В частности, в рамках достижения цели работы соискателем разработаны методики синтеза практически полезных порфиринилфосфонатов и их комплексов, что позволяет направленно получать тетрапиррольные строительные блоки для создания новых полифункциональных материалов, в том числе катализаторов и фотоактивных материалов. Диссертантом установлено, что изменение природы фосфонатных групп, их количества и положения, а также введение дополнительных координирующих групп на периферию тетрапиррольного макроцикла позволяет контролировать тип супрамолекулярной сборки. Последнее делает синтезированные соединения перспективными для создания координационных полимеров.

Проведена оптимизация синтеза гидратированного мезопористого диоксида титана из тетраалкоксидов титана золь-гель методом без применения структурирующих агентов. Показано, что свойства поверхности этого материала зависят от природы алкильных групп титансодержащего прекурсора. Разработаны методы иммобилизации каталитически активных порфиририлфосфонатов  $Ru(II)$ ,  $Mn(III)$  и  $Sn(IV)$  на эту подложку. Установлено, что гибридный материал на основе *мезо*-порфиририлфосфоната  $Mn(III)$  является эффективным, рециклизуемым катализатором реакции эпоксидирования циклооктена молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида. Выявлен альтернативный подход к получению пористых гибридных материалов путем иммобилизации 5,10,15,20-тетракис[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его металлокомплекса с  $Mn(III)$  в матрицу оксида титана по золь-гель методу в органическом растворителе. Разработанные подходы к иммобилизации порфиририлфосфонатов на поверхность и в пространственную сетку  $TiO_2$  открывают возможности получения эффективных гетерогенных катализаторов. Получены и другие полезные результаты и наблюдения.

Привлеченный при решении задач исследования обширный комплекс современных методов физико-химического анализа позволяет считать полученные в работе результаты и выводы достоверными и надежными.

По тексту автореферата есть несущественные вопросы и замечания:

1. Чем обусловлен выбор разного анионного состава солей при проведении реакции синтеза металлопорфиринов (табл. 1, с. 9)?

2. Не ясно, как рассчитывали удельную площадь поверхности порошков (табл. 4, с. 20) по уравнению БЭТ – нет расшифровки или пояснения.

3. В тексте автореферата встречаются некоторые грамматические и технические неточности.

В целом, результаты работы вносят существенный вклад в развитие супрамолекулярной химии порфиринилфосфонатов. Основное содержание диссертации изложено в 2 статьях в ведущих научных журналах и обсуждено на конференциях различного уровня (тезисы 12 докладов).

На основании материалов, представленных в автореферате, можно заключить, что диссертационная работа отвечает критериям, установленным п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции 2016 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Волостных Марина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук  
(02.00.04 – физическая химия), профессор,  
гл. научный сотрудник лаборатории «Физическая  
химия растворов макроциклических соединений»  
Института химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук



Березин Михаил Борисович

Почтовый адрес:  
ФГБУ науки «Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова Российской академии наук»,  
153045, Россия, г. Иваново, Академическая ул., д. 1,  
Тел. 8(4932)336-272  
e-mail – [mbb@isc-ras.ru](mailto:mbb@isc-ras.ru)

Подлинность подписи Березина М.Б. подтверждаю  
Ученый секретарь ФГБУ науки «Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова Российской академии наук»




К.В. Иванов