

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы М.В. Волостных «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям «02.00.04 – физическая химия» и «02.00.01 – неорганическая химия»

Представленная работа связана с разработкой методов направленного синтеза *мезо*-порфиринилфосфонатов  $A_2B$  типа, исследованием самосборки комплексов этих порфиринов с металлами и получением гибридных органо-неорганических материалов на основе порфиринилфосфонатов и диоксида титана.

Порфирины и супрамолекулярные системы на их основе широко распространены в живой природе и участвуют во многих жизненно важных процессах. Однако создание супрамолекулярных ансамблей на основе синтетических порфиринов ограничивается сложностью подходов к получению соответствующих молекулярных «строительных блоков». Среди значительного разнообразия функциональнозамещённых порфиринов *порфиринилфосфоновые* кислоты и их производные являются мало изученными соединениями. При этом эти соединения, за счёт образования прочной ковалентной связи (P)O–M с неорганической матрицей, могут сочетать в себе свойства порфирина со стабильностью матрицы, что делает их привлекательными в плане использования для получения молекулярных материалов разного типа. Таким образом, выбор темы представленной работы является актуальным, а задачи, поставленные в работе – значимыми.

В рамках представленной соискателем работы успешно решен ряд задач – получены диэтиловые эфиры *мезо*-порфиринилфосфонатов и их комплексы с рядом металлов; разработаны методы синтеза нового типа порфиринов, интересных для получения каркасных координационных полимеров, содержащих на периферии макроцикла одновременно диэтоксифосфорильные и карбоксильные группы; предложен удобный способ получения моноэфиров свободных порфиринилфосфовых кислот  $A_2B$  и  $A_2B_2$  типов и их комплексов с металлами; для серии порфиринилфосфонатов впервые получены димерные структуры, стабильные в растворе при комнатной температуре; проведена оптимизация синтеза гидратированного мезопористого диоксида титана из тетраалкоголятов титана золь-гель методом без применения структурирующих агентов.

Работа выполнена с привлечением целого арсенала современных физико-химических методов исследований (абсорбционная и ИК спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1H$  (в том числе 2D-корреляции COSY) и  $^{31}P$ ; MALDI-TOF и HR ESI масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия).

Основные результаты работы доложены на профильных всероссийских и международных конференциях и опубликованы в авторитетных научных химических журналах. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений.

К достоинствам представленной работы следует отнести то, что она является результатом глубокого и планомерного научного сотрудничества между научными коллективами из Российской Федерации и Французской Республики.

По автореферату имеются следующие замечания:

- стр. 5, 22: используется неудачное выражение «рециклизуемый гетерогенный катализатор»;
- стр. 8, схема 2: на схеме не приведены выходы соединений Zn-7 и Zn-1 (после кросс-сочетания), кроме того, в тексте не говорится о том, что после реакции кросс-сочетания из реакционной массы был выделен исходный Zn-1 (как это показано на схеме);

- стр. 9, таблица 1: почему для одних металлов (Pt, In, Mn, Sn) берутся хлориды, для других (Pd, Mg) ацетаты, а для третьих (Ni, Ga, Ru) ацетилацетонаты, сульфаты и карбонилы? Это объясняется только доступностью конкретных солей в вашей лаборатории или чем-то иным?
- стр. 18, 22: не даётся расшифровка сокращений «ИСП-АЭС» и «MAS ЯМР».

Указанные замечания не являются критическими и не снижают общее впечатление от выполненной работы. Получены интересные результаты, работа имеет т.н. «точки роста».

Выполненная диссертационная работа полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Минобрнауки России, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014), предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор Волостных Марина Владимировна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальностям «02.00.04 – физическая химия» и «02.00.01 – неорганическая химия».

Научный сотрудник  
лаборатории алифатических  
борорганических соединений  
ФГБУН Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
кандидат химических наук  
(02.00.03 – органическая химия)  
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28,  
тел. 8-499-135-93-13,  
e-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

С.В. Дудкин

ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН



*Смирнова Е. С.*  
*Рубинкина Е. С.*