

ОТЗЫВ

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

Диссертация Волостных М. В. является экспериментальным исследованием синтеза, строения и отдельных прикладных свойств фосфорилзамещенных порфиринов, их комплексов с Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV) и гибридных органо-неорганических материалов на их основе.

Новые научные результаты и их значение для теории и практики.

- разработан двухступенчатый метод получения A_2B порфиринов, содержащих диэтоксифосфорильную группу на периферии макроцикла, исходящий из доступных A_2 порфиринов;

- идентифицировано строение комплексов Cu(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), In(III), Ga(III), Ru(II), Mn(III), Sn(IV) по данным методов ЭСП, ЯМР, ИК спектроскопии, MALDITOF, HRMS-ESI масс-спектрометрии и монокристаллического рентгеноструктурного анализа;

- разработаны синтезы ранее неизвестных мезо-порфиринилфосфонатов Zn(II), Ni(II), Mn(III) и моноэфиров мезо-порфиринилфосфоновых кислот и их комплексов с Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In(III), Ga(III) и Sn(IV);

- определены экспериментальные условия селективного гидролиза фенил-карбометоксильных заместителей с получением дитопных лигандов на основе порфиринов цинка и палладия;

- показано, что введение фосфорильных, моноэфирфосфоновых и дополнительных карбоксильных заместителей в порфириновый макроцикл дает возможность получения необычных супрамолекулярных архитектур за счет координационных, ван-дер-ваальсовых и водородных или ионных связей;

- синтезирована неорганическая подложка диоксида титана(IV) с высокой удельной поверхностью (600-700 м²/г) двух типов: с общим объемом пор порядка 1.2 и 0.6 см³/г;

- показано, что пришивка целевых комплексов фосфорилзамещенных порфиринов к поверхности диоксида титана может быть осуществлена количественно при активации диэтоксифосфорильной группы до силилового эфира и установлена высокая стабильность полученных гибридных материалов на основе порфиринов Mn(III) и Sn(IV) в хлористом метиле и смеси CH₃CN: H₂O;

- получен пористый гибридный материал с высоким значением удельной площади поверхности (450 м²/г) при количественном включении порфирина и его комплекса с марганцем(III);

- приготовлен эффективный и регенерируемый гетерогенный катализатор на основе гидратированного пористого оксида титана и ковалентно пришитого комплекса марганца(III) с порфирином, функционализированным фосфонатной группой, который может использоваться для проведения реакций окислительного типа в относительно мягких условиях.

Достоверность результатов обеспечена использованием совокупности физико-химических методов изучения растворов и твердых соединений и согласованностью результатов этих методов между собой и с теоретическими представлениями в области химии порфиринов и их комплексов с металлами.

Судя по автореферату и опубликованным трудам Волостных Марины Владимировны, квалификационная работа соответствует критериям кандидатских диссертаций, выполненных на стыке специальностей 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 - неорганическая химия. Соответствующие содержанию диссертации области исследования из Паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ и из Паспорта специальности 02.00.01 - неорганическая химия: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

По научной новизне, научной и практической значимости, общему очень большому объему исследований, полноте опубликования результатов диссертация соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в последней редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она представляет решение научной задачи разработки методов направленного синтеза A_2B мезо-порфирилфосфонатов нового класса, исследование самосборки их комплексов и получение гибридных органо-неорганических материалов на основе последних и диоксида титана. Результаты имеют значение для структурной и неорганической химии соединений порфириновой природы и гибридных материалов на их основе. Волостных Марина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия, 02.00.01 - неорганическая химия.

Замечания

1. Излишним представляется столь подробное рассмотрение структур мезопористых фосфонатов и органофосфонатов. Достаточно было привести раздел 1.3. Супрамолекулярные материалы на основе

порфирилфосфонатов, возможно, расширив его в части химической модификации порфиринов и их композитов с неорганическими веществами;

2. Одним и тем же знаком (M) недопустимо обозначаются два атома водорода или атом металла (схема 3) с одной стороны и атом металла вместе с аксиальным лигандом (схема 5) – с другой.

Заведующая лабораторией "Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах" Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктор химических наук по специальностям 02.00.01 и 02.00.04, профессор

Ломова – Ломова Татьяна Николаевна

Подпись Ломовой Татьяны Николаевны удостоверяю

Ученый секретарь ИХР РАН *Иванов* Иванов Константин Викторович

05.05.2017

153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова

Российской академии наук

Тел.: (4932)336990

E-mail: tnl@isc-ras.ru

