

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации Волостных Марины Владимировны «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

Известно, что химия порфиринов — не новая область науки: ей примерно 100 лет. Однако эта область стабильно развивается и в наши дни — ежегодно публикуется более 2000 статей, посвящённых порфиринам и материалам на их основе. Причина неослабевающего интереса научных работников к этому классу соединений кроется в уникальных свойствах порфиринов: выдающаяся хелатирующая способность, крайне высокие молярные коэффициенты поглощения (на уровне 10^5), протяжённая сопряжённая электронная система. Порфирины входят в состав небелковой части молекул гемоглобина, хлорофилла, некоторых ферментов. Благодаря уникальному набору физических и химических свойств порфирины и их аналоги привлекают интерес исследователей в области химии, биологии, медицины, оптики и материаловедения. На основе порфиринов созданы катализаторы, сенсоры, лекарственные средства, органические полупроводники, материалы для нелинейной оптики, один из представителей порфиринов, является протетической группой гемоглобина, миоглобина, цитохрома С, цитохрома P450 и др. Производные порфиринов успешно используются в онкологии в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Поэтому не удивительно, что к настоящему времени синтезировано и исследовано множество замещённых порфиринов.

Диссертация М.В. Волостных посвящена синтезу нового, не описанного ранее, класса *мезо*-порфиринилфосфонатов и материалов на их основе. До её работы были известны только макроциклы, в которых остаток фосфоновой кислоты был связан с порфириновым кольцом через алкильный

или арильный мостик. Порфиринилфосфоновые кислоты и их производные представляют значительный интерес, поскольку за счёт образования химически и термически стабильной системы связей Р-О-М могут быть использованы для получения фосфонатных гибридных материалов, металлоорганических координационных полимеров – весьма перспективных материалов.

Существенно, что фосфонатный заместитель может участвовать в образовании супрамолекулярных ансамблей, а также выступать в роли якорной группы при гетерогенизации металлопорфирина на поверхности носителя. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы рассматриваются как один из перспективных классов катализаторов, совмещающий достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов. Всё это и обуславливает **актуальность** выполненной М.В. Волостных диссертации.

Научная новизна работы включает несколько составляющих.

В части синтеза:

Разработан универсальный метод препаративного синтеза мезо-моно(порфиринил)фосфонатов и набора металлокомплексов на их основе: с двухзарядными ионами цинка, магния, никеля, меди, палладия, рутения, платины; трёхзарядными ионами галлия, индия, марганца; четырёхзарядным оловом.

Разработан синтетический подход к ранее неизвестным моноэфирам мезо-монопорфиринилфосфоновых кислот и их металлокомплексам с цинком, медью, никелем, палладием, индием, галлием и оловом.

Оптимизирован метод синтеза носителя – мезопористого диоксида титана с развитой поверхностью и большим объёмом пор.

Структурные исследования:

Показано, что варьируя природу фосфонатных заместителей, их расположение и количество, можно направленно изменять структуру синтезируемых супрамолекулярных ансамблей порфиринилфосфонатов в

твёрдом виде и в растворах. Методом РСА в твёрдом состоянии и методом ЯМР в растворе охарактеризованы новые самоорганизующиеся супрамолекулярные ансамбли. Показано, что порфирилат магния в твёрдой фазе образует тетрамер за счёт координации атома кислорода фосфорильной группы с металлоцентром соседней молекулы. Порфиринаты рутения и индия кристаллизуются в виде димеров. Бис(диэтоксифосфорил)порфирилат цинка образует зигзагообразные молекулярные цепочки. Понятно, что для всех перечисленных соединений, как и для целого ряда других, необходимо было научиться получать монокристаллы.

В работе впервые получен массив данных по агрегации моноэфиров *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот в растворах. Так комплексы индия и галлия агрегированы за счёт π - π взаимодействий ароматических макроциклов. Комплексы олова дают стабильные димеры в растворе хлороформа и, по-видимому, метанола. Для исследования агрегатов в растворе диссертантка эффективно использовала метод ЯМР, включая двумерный протонный резонанс.

Модифицирование поверхности:

Гибридные материалы, представляющие собой пористый титаноксидный носитель с закреплённым слоем порфиринилфосфонатов, были получены путём прививки и золь-гель синтезом. Выбор диоксида титана в качестве носителя был продиктован его способностью образовывать прочные ковалентные связи с фосфонатами.

Каталитическая активность:

Разработаны методики модифицирования поверхности диоксида титана каталитически активными *мезо*-моно(порфиринил)фосфонатами рутения, марганца и олова. Оценена каталитическая активность синтезированных гибридных материалов в реакции эпоксидирования олефинов.

Разработаны методы синтеза пористых гибридных материалов на основе порфиринилфосфоната и диоксида титана золь-гель методом.

Практическая значимость диссертации М.В. Волостных определяется тем, что разработанные методы синтеза порфиринилфосфонатов позволяют направленно получать новые тетрапиррольные блоки для создания на их основе полифункциональных материалов, включая катализаторы, сенсоры и фотоактивные материалы.

Достоверность результатов обеспечена использованием совокупности физических и физико-химических методов и согласованностью результатов этих методов между собой и с теоретическими представлениями в области координационной и физической химии комплексов с порфириновыми лигандами.

Структура и объём работы

Диссертация М.В. Волостных состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов и библиографического списка, включающего 262 ссылки. Работа изложена на 208 страницах и содержит 118 рисунков и 22 таблицы.

В литературном обзоре обобщены накопленные к настоящему времени сведения о функциональных материалах на основе органических фосфонатов и методах их синтеза.

Описанию методов эксперимента, использованным установкам и реагентам посвящена 3-я глава диссертации. Методики изложены с необходимой степенью детализации, позволяющей воспроизвести полученные результаты. Важно, что в работе применён комплекс инструментальных методов исследования: ЯМР, электронные спектры поглощения в видимой и УФ областях, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения и MALDI TOF, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия и некоторые другие методы.

Обсуждение результатов состоит из пяти подразделов: получение *мезо*-диэтоксифосфорилзамещённых порфиринов, координационные соединения на их основе, химическая модификация *мезо*-диэтоксифосфорилпорфиринов

и их металлокомплексов, исследование самосборки комплексов в растворе и в твёрдом состоянии, и, наконец, синтез гибридных материалов и их применение в катализе.

Принципиальных недостатков, порочащих актуальность, научную новизну или практическую значимость работы, у меня нет. Тем не менее, следует сделать несколько частных замечаний.

Замечания

1. Диссертант, по-видимому, следуя западной традиции, слабо цитирует отечественную литературу. Так, на стр. 100 утверждается, что «привитые катализаторы на основе порфиринов не известны». Вместе с тем, ещё в 2001 г. была опубликована книга «Успехи химии порфиринов», в которой целая глава посвящена каталитическим системам на основе иммобилизованных порфиринов. Значительное внимание этой проблеме уделяют сотрудники Ивановского гос. химико-технологического университета. Есть и другие примеры: в нашей стране выполнены фундаментальные исследования гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов (Институт катализа СО РАН, МГУ). Эти работы не цитируются и, что более важно, не используются.
2. Используемый автором параметр «степень прививки» позволяет лишь оценить долю закреплённого комплекса от введённого в реакцию. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы, как и другие поверхностно модифицированные материалы, принято характеризовать величиной плотности прививки (в молекулах на квадратный нанометр поверхности). Такая характеристика даёт возможность аккуратно сравнивать между собой ряд катализаторов.
3. Для описания структуры гибридных органо-неорганических материалов, полученных методом иммобилизации

металлокомплексов, принято определять из адсорбционных данных толщину привитого слоя.

4. Правильнее употреблять однозначный термин «модифицирование» поверхности, а не двусмысленный «модификация».

Понятно, что высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертации.

Диссертантка проявила себя как скупuleзный экспериментатор и высококвалифицированный научный работник. Особо следует отметить, что рецензируемая диссертация представляет собой квалификационное исследование высокого уровня. Для выполнения поставленных перед ней задач диссертантке пришлось овладеть несколькими разделами физической и неорганической химии, а также освоить широкий арсенал физических методов исследования. Поражает гигантский объём выполненных экспериментов.

Основное содержание работы опубликовано в двух статьях и 12 тезисах российских и международных конференций.

По тематике, методам и объектам исследования, полученным новым научным результатам диссертационная работа Волостных Марины Владимировны «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам» соответствует паспортам специальности 02.00.04 – физическая химия – в разделах «экспериментально определение и расчёт параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», «связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и 02.00.01 – неорганическая химия – в разделах «фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и «процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений».

По своей актуальности, научной новизне, объёму проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук с изменениями постановления Правительства РФ №335 от 21 апреля 2016 года «О внесении изменений в Положение о порядке присуждения ученых степеней», а её автор Волостных Марина Владимировна достойна присуждения искомой степени по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Зав. лабораторией химии поверхности
кафедры химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор хим. наук, профессор

Г.В. Лисичкин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет

E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Телефон: +7(495)939-46-38

28 апреля 2017 г.

Подпись Г.В. Лисичкина заверяю.
Декан Химического факультета МГУ
Академик РАН, профессор

