

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Волостных Марины Владимировны
«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

Синтез и исследование порфиринов и их различных координационных форм является одной из важных проблем физической и неорганической химии макроциклических соединений, решение которой определяет практические перспективы применения этого класса соединений при создании новых функциональных материалов для органической электроники, катализа, нелинейной оптики, солнечной энергетики, медицины и др. важных областей. Супрамолекулярные системы на основе порфиринов играют ключевую роль в природных биохимических процессах. Синтез новых порфиринов с периферическими координационно-активными группами очень важен для создания новых супрамолекулярных систем, имеющих перспективы применения при создании функциональных материалов с сенсорными, каталитическими и фотовольтаическими свойствами. Поэтому тема диссертационной работы М. В. Волостных, которая посвящена синтезу и исследованию порфиринов с фосфорильными группами, изучению их способности к супрамолекулярной сборке и предварительному исследованию гибридных каталитических материалов на их основе *очень актуальна*.

Автором диссертации разработаны методы синтеза порфиринилфосфонатов A2B типа путем Pd-катализируемого фосфонирования и получены моно- и бисфосфорилпорфиринаты различных металлов, которые были охарактеризованы как исходные блоки для сборки супрамолекулярных систем. На основе синтезированных порфиринилфосфонатов и гидратированного мезопористого диоксида титана, полученного по оптимизированной методике, автором диссертации предложен прототип гибридного материала, показавший каталитическую активность в реакциях эпексидирования. Все это определяет *научную новизну и практическую значимость представленного исследования*.

Диссертация изложена на 208 стр. и состоит из введения и обзора литературы (55 стр.), обсуждения результатов (70 стр.), экспериментальной части (57 стр.), и заключения. Список цитируемой литературы содержит 263 наименования. Диссертация проиллюстрирована 101 рисунками, 12 схемами и содержит 13 таблиц.

Во *Введении* обозначены актуальность темы диссертационной работы, её цели и задачи.

Литературный обзор охватывает 151 источник с 1976 по 2015 год. В нем проанализированы исследования по синтезу функциональных материалов на основе мезопористых фосфонатов, полученных бестемплатным методом и с использованием структурирующих агентов, а также их гибридов с различными неорганическими подложками. Отдельный раздел обзора посвящен супрамолекулярным материалам на основе порфиринилфосфонатов. На основе анализа литературы автором показано, что до сих пор имеются лишь отдельные примеры использования порфиринилфосфонатов для получения функциональных материалов, поэтому задача синтеза порфиринилфосфоновых кислот и их эфиров с целью использования при разработке гибридных органо-неорганических материалов является актуальной.

Глава *Обсуждение результатов* включает пять разделов. В первом (2.1) представлены данные по синтезу диэтиловых эфиров мезо-порфиринилфосфоновых кислот из соответствующих мезо-бром замещенных порфиринов и диэтилфосфита в присутствии соединений палладия. При этом автором проведена большая работа по оптимизации условий синтеза и выделения как мезо-бромпорфиринов, так и мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов, позволившая довести выход целевого монозамещенного бромида до 60-80%. Интересно, что использование на стадии фосфонилирования смеси моно- и дибромпроизводных позволило получать целевой порфиринилмонофосфонат с формальным выходом более 100% за счет частичного гидродебромирования в ходе реакции примеси дибромпроизводного. Раздел 2.2 посвящен синтезу комплексов диэтоксифосфонилпорфиринов с различными металлами [Mg(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ru(II), Mn(III), Ga(III), In(III), Sn(IV)] путём комплексообразования свободного лиганда, полученного деметаллированием Zn(II) комплекса с соответствующими солями металлов. В разделе 2.3 диссертации разработаны методы периферической модификации мезо-порфиринилфосфонатов за счет селективного гидролиза диэтилфосфонатных групп до моноэтилфосфонатов и мезо-порфиринилфосфоновых кислот, полученных впервые. При этом показано, что гидролиз метоксикарбонатных групп (при их наличии) проходит в более мягких условиях, чем диэтилфосфонатных. Интересным результатом является обнаруженная реакция протодефосфонилирования, которая заслуживает дальнейшего более подробного изучения.

Полученные порфиринилфосфонаты проявили способность к образованию супрамолекулярных комплексов (раздел 2.4). Так, на основании данных РСА показано, что координационное взаимодействие фосфонатных групп с такими металлами, как Mg(II), Zn(II), Ru(II), Ga(III), In(III) приводит к образованию в кристаллическом состоянии димеров, тетрамеров или координационных полимеров. К сожалению, такие супрамолекулярные ансамбли оказались неустойчивыми в растворах, где, судя по данным ЯМР спектроскопии, наблюдается лишь ассоциация за счет ππ взаимодействий.

Исключение составили комплексы Sn(IV), для которых зафиксировано образование стереоизомерных димеров с координационной связью Sn...OP₂O.

Наиболее интересные и практически значимые результаты диссертации представлены в разделе 2.5, в котором продемонстрированы возможности создания гибридных материалов на основе порфирилфосфонатов и мезопористого диоксида титана, полученного по разработанной в диссертации усовершенствованной методике. Гибридные материалы получались как путем модификации поверхности мезопористого диоксида титана мезо-порфирилфосфонатами, так и по золь-гель процессу для мезо-фосфорилфенилзамещенных порфиринов. Строение полученных гибридных материалов изучено с привлечением методом ИК, КР, MAS ЯМР и электронной спектроскопии. Очень интересным результатом является показанная в работе возможность использования гибридного материала на основе безметалльного тетра(4-фосфонилфенил)порфирина и диоксида титана в качестве сенсора на влагу. Гибридный материал на основе комплекса марганца показал каталитическую активность в эпоксидировании алкенов.

В *Экспериментальной части* кратко описано оборудование, использованное для получения спектральных характеристик (ЭСП, ИК, ЯМР спектроскопия масс-спектрометрия) полученных порфирилфосфонатов и гибридных материалов на их основе. Приведены данные по подготовке растворителей и исходным соединениям, использованным в синтезе. Здесь же подробно описаны методики получения порфирилфосфонатов и их спектральные характеристики. Следует отметить, что использованное автором современное оборудование и методики определяют надежность и достоверность полученных экспериментальных данных.

В конце диссертации автором сформулированы *Вывод*, отражающие основные наиболее значимые результаты диссертации и их научную новизну.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает её содержание. Основные положения диссертации опубликованы в 2 экспериментальных статьях в высокорейтинговых рецензируемых журналах, отвечающих требованиям ВАК, и представлялись диссертантом на всероссийских и международных конференциях и школах молодых учёных (12 докладов).

Мариной Владимировной Волостных выполнено сложное, объёмное и интересное экспериментальное исследование, в ходе проведения которого она проявила себя как исследователь, способный к самостоятельному решению сложных задач в области синтеза координационных соединений и изучения их строения и физико-химических свойств с использованием спектроскопических методов исследования (ЭСП, ИК, ЯМР) и РСА. Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, вносят существенный вклад в физическую химию комплексов порфиринов и гибридных материалов на их основе. Разработанные методики синтеза комплексов

порфиринилфосфонатов и результаты исследования молекулярной структуры важны для неорганической химии.

Диссертация хорошо изложена и иллюстрирована, а количество встречающихся опечаток, стилистических и грамматических ошибок невелико. Большинство вопросов и замечаний, возникших при оценке данной диссертации, имеют характер пожеланий и рекомендаций и в целом не влияют на мою общую высокую оценку данного экспериментального исследования.

- 1) *30 молярных % комплекса палладия, добавляемого при фосфорилировании трудно назвать каталитическим количеством. Выделялся ли этот катализатор (скорее активатор) для последующего использования?*
- 2) *Фосфорилирование проводилось для Zn(II) комплексов. Можно ли фосфорилировать лиганды и есть ли данные по влиянию металла комплексообразователя на процесс фосфорилирования?*
- 3) *Обнаруживается ли сигнал атомов водорода в мезо-положениях в продуктах дефосфонилирования, в т.ч. при проведении реакции в дейтерированном растворителе? Есть ли различия между масс-спектрами?*
- 4) *На основе данных ^1H ЯМР спектроскопии в диссертации сделан вывод о том, что димеры $[\text{ClSn4a}]_2$ существуют в растворе в виде двух стереоизомеров из-за наличия хиральных моноэтоксифосфонильных групп. Для соответствующего димера $[\text{ClGa4a}]_2$ была определена структура в кристаллическом состоянии. Какая форма присутствует в кристалле – мезо-форма А, ли энантиомерные кристаллы формы В?*
- 5) *Для соединений, изученных методом РСА, было бы полезно представить таблицу кристаллографических данных и дать ссылки на структурные данные в банке CCDC.*
- 6) *Почему раздел 2.3 называется «Химическая модификация...»? Какие еще типы модификации изучаемых соединений возможны?*

Заключение

Все вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Волостных Марины Владимировны «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам», представляет собой завершённое экспериментальное исследование, в котором решена задача получения, изучения строения и физико-химических свойств новых порфиринилфосфоновых кислот, и их моно и диэфиров как перспективных функциональных материалов для катализа и сенсоров. По актуальности, объёму выполненных экспериментальных исследований и полученных результатов, достоверности сделанных выводов и практической значимости оно 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 ученой 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». Автор диссертационной работы – Волостных Марина Владимировна - заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составлен:

профессором кафедры органической химии
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
Стужиным Павлом Анатольевичем
(профессор, доктор химических наук
по специальностям 02.00.03 – органическая химия
и 02.00.04 – физическая химия)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

Адрес: Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7
Тел.: +7(4932) 477765, E-mail: stuzhin@isuct.ru

2 мая 2017 года

Подпись П. А. Стужина заверяю:
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

