

Института органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН
Академик О.Г.Синяшин

“21” апреля 2017 года

02.00.01 – Неорганическая химия

В ФГБУН Институте Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН работы в этой области были начаты совместно с исследователями ИОНХ им.Н.С.Курнакова и Института молекулярной химии Университета Бургундии, которые впервые успешно синтезировали разнообразные производные порфиринов, исследовали их реакционную способность и свойства, показали перспективность их применения в качестве основы для создания материалов с интересными практически значимыми свойствами. Работа Волостных М.В. является достойным развитием этого направления. Она выполнена в очень **актуальной** области, поскольку интерес к молекулярным системам на основе порфиринилфосфонатов связан не только с фундаментальными проблемами химии, исследованиями их методов синтеза и свойств, но, главным образом, с прикладными вопросами — поиском новых материалов, в том числе каталитических, сенсорных, оптически активных на основе новой элементной базы. Актуальность работы подтверждается высокой активностью исследователей в области порфиринов, так, начиная с 2009 года число публикаций по порфиринам в базе данных Скопус превышает 2000 статей в год, и в основном они выполнены в областях химии, биохимии и материалов. Порфирины – один из краеугольных камней, на которых базируется существование жи-

вой природы. Выполнение этими соединениями важнейших биохимических, ферментативных и фотохимических функций основано на особых свойствах тетрапиррольного макроцикла и его взаимодействии с другими функциональными элементами. Хотя спрос на новые материалы и биологически активные молекулы продолжает расти, и данная область исследований остается высокоактуальной на протяжении многих лет, ряд перспективных порфириновых соединений только начали недавно исследовать.

Научная и практическая значимость. Квалификационная работа Волостных М.В. является примером направленного синтеза, а именно дизайна новых соединений с практически важными свойствами, к ней в полной мере применимы понятия «искусство синтеза», «стратегия синтеза», как подходы к планированию многостадийных процессов, определенное синтетическое мастерство, как способ достижения сложной цели. Дизайн и стратегия предполагают выбор наиболее рационального пути среди многих при экономии ресурсов, что связано с определенной сложностью, непредсказуемостью, неожиданными трудностями, которые надо преодолеть, нестандартными решениями. Именно бесконечность многообразия возможных структур органических соединений заставляет особенно требовательно относиться к выбору области синтетического поиска, и исследование в этой области может считаться оправданным только при условии четкой формулировки его цели, что блестяще выполнено в данной работе и, в конечном счете, определяет ее **научную значимость**. Цель работы состояла в разработке методов направленного синтеза нового класса *мезо*-порфиринилфосфонатов (эта часть цели максимально четкая и конкретная), исследовании самосборки металлокомплексов порфиринов этого ряда и получении гибридных органо-неорганических материалов на основе этих соединений и диоксида титана. Сам факт успешного осуществления направленного синтеза служит наиболее ярким подтверждением тезиса о строгости и точности химии как науки, поскольку такой синтез, особенно многостадийный, возможен лишь при условии надежного предсказания результатов включенных в него реакций.

Разработанные методы синтеза порфиринилфосфонатов позволяют направленно получать новые тетрапиррольные строительные блоки для создания на их основе полифункциональных фотоактивных материалов. Возможность варьирования природы фосфонатных заместителей (диэфиры, моноэфиры, кислоты), их количество и расположение, а также введение дополнительных координирующих групп позволяет регулировать тип супрамолекулярной сборки и делает этот класс соединений перспективными для со-

здания координационных полимеров, в том числе и металлорганических каркасных пористых структур.

Высокая устойчивость в растворах супрамолекулярного димера на основе комплекса олова(IV) потенциально обеспечивает применение таких соединений при моделировании новых фотокаталитических систем. Найденные подходы иммобилизации порфиририлфосфонатов на поверхность неорганических подложек открывают возможности получения эффективных гетерогенизированных катализаторов. Выявленная способность обратимого изменения цвета гибридного материала на основе свободного порфиринового фосфонатного лиганда и TiO_2 в присутствии влаги перспективна для разработки сенсоров на следы воды. Разработка удобных методов синтеза порфиририлфосфонатов, подходов к их иммобилизации на поверхность неорганических подложек, предложения по созданию на их основе каталитических систем, сенсоров и металлорганических каркасных пористых структур определяет **практическую значимость** работы Волостных М.В. Безусловно, всесторонние исследования свойств порфиририлфосфонатов дают ценную информацию для химиков-синтетиков и для тех, кто занимается проблемами катализа.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 262 наименования. Работа изложена на 208 страницах печатного текста и содержит 7 схем, 118 рисунков и 22 таблицы. Работа построена традиционно. Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Рассмотрению результатов, полученных непосредственно автором, предшествует литературный обзор, который обобщает накопленный материал, помогает понять, какие функциональные материалы на основе органофосфонатов и способы их получения существуют, и определить направление, развиваемое в настоящей работе. Отдельный раздел посвящен получению мезопористых органофосфонатов модифицированием поверхности неорганической подложки, их свойствам и возможным областям использования.

Диссертационная работа Волостных М.В. очень хорошо построена методически. Экспериментальная часть содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений и новых комплексов металлов, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам. Обсуждение результатов состоит из пяти подразделов: получение *мезо*-фосфорилзамещенных порфиринатов цин-

ка, координационные соединения на основе *мезо*-монофосфорилзамещенных порфиринов, получение *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот и их моноэфиров, а также дитопных фосфорилсодержащих порфиринилкарбоновых кислот, особенности супрамолекулярной сборки порфиринилфосфонатов в твердом виде и в растворе, гибридные органо-неорганические материалы на основе *мезо*-порфиринилфосфонатов и оксида титана.

Волостных М.В. провела трудоемкое поисковое исследование по выбору методов синтеза порфиринов A_2B типа, содержащих диэтоксифосфорильную группу в *мезо*-положении макроцикла, из наиболее доступных порфиринов A_2 типа с хорошими выходами. Здесь обнаружилось и несовершенство литературных методик и невоспроизводимость ранее описанных путей, и автор нашла наименее затратное решение, она обнаружила возможность успешного фосфонилирования смеси порфиринов, так, что комплекс $Zn-3c$ образуется в ходе реакции двумя разными путями: (1) фосфонилированием бромида $Zn-2c$ и (2) в ходе реакций фосфонилирования и гидродебромирования дибромида $Zn-6c$. Таким образом, выходы продукта в Таблице 2 (Оптимизация условий реакции получения *мезо*-диэтоксифосфорилпорфиринатов $Zn-3$) могут быть даже выше 100% (строки 7, 11,12) –относительно количества $Zn-2$ в смеси $Zn-2/Zn-6$.

Важным достижением можно считать получение порфириновых комплексов с различными фосфорильными группами, то есть выбор условий для ступенчатого гидролиза диэтоксифосфорильной группы, что расширяет диапазон важных продуктов и спектр их применения.

Автору постоянно предстояло преодолевать трудности при достижении поставленных целей, а именно искать способы избегания или подавления нежелательных реакций – гидролиза, неустойчивости продуктов на воздухе, в кислых средах, гидродефосфонилирования комплексов и т.д., и достигнутые результаты смело можно назвать большим успехом талантливого синтетика. Эффективные и удачные синтетические подходы автора позволили разработать методы синтеза порфиринилфосфонатов и их комплексов, что создало основу для направленного получения тетрапиррольных молекулярных блоков для создания новых полифункциональных материалов, в том числе катализаторов и фотоактивных материалов. Важно, что разработанные методики синтеза надежны и легко масштабируемы.

Принципиально важным результатом следует считать выявление закономерностей супрамолекулярной организации фосфорилированных порфиринатов металлов. Так, Волостных обнаружила, что варьирование природы металлоцентра и фосфонатных

групп (диэфиры, моноэфиры, кислоты), их количества и расположения, а также введение дополнительных координирующих фрагментов на периферию тетрапиррольного макроцикла влияет на тип супрамолекулярной сборки (димеры, тетрамеры, 1D цепочки и более сложные супрамолекулярные ансамбли). Более того, получены первые примеры супрамолекулярных ансамблей порфиринов, образованных за счет аксиальной координации центральным атомом металла гидроксизетоксифосфорильной группы соседней молекулы порфирина.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие макроциклические соединения с фосфонатными заместителями, перспективными для создания каталитических, сенсорных и других материалов.

Обобщая достигнутые автором результаты, следует отметить, что основными достижениями этой трудоемкой гигантской работы являются следующие:

1. Разработаны стратегии препаративного синтеза 10-диэтоксифосфорил- и 10-гидроксизетоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринов и ряда металлокомплексов (Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV)) на их основе.

2. Впервые получены комплексы Zn(II), Ni(II) и Mn(III) с 10-фосфоно-5,15-диарилпорфиринами.

4. Показано, что варьируя природу фосфонатных заместителей, их количество и расположение, возможно направленно изменять структуру получаемых супрамолекулярных ансамблей из порфиринилфосфонатов в растворах и твердом виде. Получены и структурно охарактеризованы в растворе (методом ЯМР) и кристаллическом виде (методом рентгеноструктурного анализа) новые супрамолекулярные архитектуры на основе металлокомплексов моноэфиров *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот.

5. Разработан метод получения гибридных органо-неорганических материалов на основе *мезо*-замещенных порфиринилфосфонатов, заключающийся в прививке дисилиловых эфиров порфиринилфосфоновых кислот на поверхность гидратированного мезопористого диоксида титана. Продемонстрирована возможность использования материалов этого типа как регенерируемых катализаторов в реакциях каталитического окисления олефинов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида.

6. С использованием золь-гель процесса, впервые получены пористые молекулярные материалы на основе 5,10,15,20-тетракис[*п*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его комплекса с марганцем(III).

Большим успехом следует признать получение качественных кристаллов и рентгеноструктурных данных синтезированных фосфорилированных порфиринов металлов, их анализ.

Несомненным достоинством работы является широкий охват различных типов металлов и их комплексов, что позволило провести системный анализ свойств этих перспективных соединений.

Достоверность. Несомненным достоинством работы является широкое использование автором комплекса современных методов исследования – физико-химических, в том числе спектральных - ЯМР, электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях, ИК-спектры, масс-спектры MALDI TOF, масс-спектры высокого разрешения (HR ESI), PCA, элементный анализ, спектры комбинационного рассеивания, ИСП-АЭС (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), хроматография. Полученные данные служат подтверждением достоверности сделанных в работе выводов.

Оценивая в целом диссертационную работу Волостных М.В., следует отметить, что она вносит заметный вклад в развитие представлений о дизайне и стратегии получения порфиринилфосфонатов и создания материалов на их основе.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Не совсем удачная формулировка цели работы: «Разработка методов направленного синтеза нового класса *мезо*-порфиринилфосфонатов A_2B типа, **исследование** самосборки металлокомплексов этих порфиринов...». Но исследование не может быть целью работы, поскольку все, что делает исследователь – и есть исследование, изучение, причем изучение само включает в себе цель. А какова цель этого исследования? Исследовать можно всю жизнь и ни к чему не прийти. Скорее, нужно было ставить целью «поиск возможностей направленно изменять структуру получаемых супрамолекулярных ансамблей» или что-то в этом духе.

2. Список литературы оформлен не по действующему ГОСТу (ГОСТ Р 7.0.11-2011).

3. Из текста диссертации не очень ясно, как рассчитывалась удельная площадь поверхности порошков. В примечании к Табл.8 указано, что она вычислена с использованием уравнения БЭТ, но что это за уравнение, нигде не указано, в том числе и в экспериментальной части.

4. В тексте диссертации не так много опечаток и стилистических ошибок, как иногда бывает, но, тем не менее, они встречаются. Примеры опечаток:

«Как видно из Рисунок 49...» (с.61)

«Из приведенных в Таблица 3 данных...» (с.61)

«...исходя из моноэфира 2Н-4а выход оказался чуть ниже...» (с.65)

«Стоит отметить, что при проведении реакции гидролиза в присутствии триэтиламина в MALDI-TOF масс-спектре...»(с.71)

«...строение этого соединения...».(с.72)

«Оказалось, что молекулы порфирина Pd-8с не участвует в процессе самосборки, а кристаллизуется в виде сольвата...» (с.83)... И т.д.

Пример отсутствия запятых: «Так порфирилат Ni(II) получали с количественным выходом кипячением свободного лиганда с высокореакционноспособным ацетилацетонатом никеля(II) в о-дихлорбензоле (t_{кип.}=180 °С) при этом полная конверсия исходного лиганда наблюдалась после 30 мин кипячения...» (с.61).

Необходимо отметить, что замечания носят лишь частный характер и несколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Автореферат в общем правильно отражает основное содержание диссертации, которая, в свою очередь, полностью опубликована в статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, причем в ведущих мировых журналах в предметной области (European Journal of Organic Chemistry, Inorganic Chemistry).

Содержание диссертации Волостных М.В. полностью соответствует паспорту специальностей 02.00.04- «физическая химия» и 02.00.01-«неорганическая химия».

Полученные результаты диссертационной работы Волостных М.В. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области органической химии, химической физики и физической химии, а также собственно в области конструирования молекулярных магнетиков: Московский государственный университет им. М.Ю.Ломоносова (Химический факультет), ФБГУН Институт элементоорганической химии им. А.Н.Несмеянова РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФБГУН Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФБГУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, ФБГУН Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН и др.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Волостных М.В. соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями постановления Правительства РФ №335 от 21 апреля 2016 года «О внесении изменений в Положение о порядке присуждения ученых степеней», и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития соответствующей специальности диссертации отрасли знаний, и ее автор заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании семинара по направлению «физическая химия» ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (протокол №4 от 20 апреля 2017 г.).

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник,
Заведующая лабораторией
электрохимического синтеза
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова
КазНЦ РАН

Будникова Юлия Германовна

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: yulia@iorc.ru

