



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУКИ
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
(ИФХЭ РАН)

ПРОТОКОЛ №8
от «18» мая 2017 г.

г. Москва

ЗАСЕДАНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ПО ЗАЩИТЕ
ДОКТОРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ Д 002.259.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПРИСУТСТВОВАЛИ

председатель заседания, доктор химических наук А.К. Буряк (02.00.04),
председатель совета, академик, доктор хим.наук А.Ю.Цивадзе (02.00.04),
ученый секретарь, кандидат химических наук Т.Р.Асламазова (02.00.04),

доктор химических наук Я.Г. Авдеев (05.17.03),
доктор химических наук В.Н. Андреев (05.17.03),
доктор химических наук Н.Н. Андреев (05.17.03),
доктор химических наук В.В. Арсланов (02.00.04),
доктор химических наук Ю.Г. Горбунова (02.00.04),
доктор химических наук М.А. Калинина (02.00.04),
доктор физ.-мат.наук В.А. Ломовской (02.00.04),
доктор химических наук И.Е. Макаров (02.00.09),
доктор физ.-мат.наук А.И. Малкин (02.00.04),
доктор химических наук Маршаков А.И. (05.17.03),
доктор химических наук В.М. Мисин (02.00.04),
доктор химических наук А.А. Некрасов (02.00.04),
доктор химических наук А.В. Пономарев (02.00.09),
доктор химических наук С.Л. Селектор (02.00.04),
доктор химических наук В.П. Соловьев (02.00.04),
доктор физ.-мат.наук А.Р. Тамеев (02.00.04),
доктор физ.-мат. наук Д.Л. Тытик (02.00.04),
доктор химических наук Н.П.Тарасова (02.00.09),
доктор химических наук Шилов В.П. (02.00.09),
доктор химических наук Щербаков А.И. (05.17.03),
доктор химических наук Жижин К.Ю. (02.00.01),
доктор химических наук Ильин Е.Г. (02.00.01),
доктор химических наук Пасынский А.А. (02.00.01).

ПОВЕСТКА ДНЯ: защита диссертации аспирантки лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Волостных Марины Владимировны на тему «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам: 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» (химические науки).

Научные руководители – 1) доктор химических наук, профессор, академик РАН, заведующий лабораторией новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Цивадзе Аслан Юсупович; 2) кандидат химических наук, научный сотрудник Института молекулярной химии Университета Бургундии Лемен Алла Георгиевна.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

- 1) **Лисичкин Георгий Васильевич** – доктор химических наук (02.00.04), профессор, заведующий лабораторией химии поверхности, главный научный сотрудник кафедры физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. Д.И. Менделеева,
- 2) **Стужин Павел Анатольевич** – доктор химических наук (02.00.01), профессор, профессор кафедры органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета - **дали положительное заключение по диссертации.**

Ведущая организация: – ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (Казань) дала **положительное заключение**

СЛУШАЛИ: доклад Волостных М.В. на тему «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам: от синтеза к материалам».

В дискуссии приняли участие: д.х.н., зав.лаб. ИБХФ РАН Мисин В.М.; д.х.н., зав.лаб. ИОНХ РАН Пасынский А.А., д.х.н. Калинина М.А., чл.-кор. РАН Жижин К.Ю., д.х.н. Арсланов В.В., д.х.н. Пономарев А.В., д.ф.м. н. Тамеев А.Р., д.х.н. Андреев В.Н., д.х.н. Соловьев В.П.

Положительное заключение 5 отзывов на автореферат было оглашено ученым секретарем совета.

Диссертация Волосных М.В. получила положительную оценку. По ней было принято следующее заключение.

Заключение диссертационного совета по диссертации Волосных М.В. «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»

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **Разработаны** стратегии препаративного синтеза 10-диэтоксифосфорил-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.

Предложены синтетические подходы к ранее неизвестным 10-гидроксиэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринам и металлокомплексам (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In(III), Ga(III) и Sn(IV)) с этими лигандами.

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

Изучены процессы супрамолекулярной самосборки металлокомплексов с полученными порфиринилфосфонатами в растворах и твердом виде.

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

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.

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

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработанные методы синтеза порфиринилфосфонатов и их комплексов позволяют направленно получать новые тетрапиррольные строительные блоки для создания новых полифункциональных материалов, в том числе катализаторов и фотоактивных материалов. Варьирование природы фосфонатных групп (диэфиры, моноэфиры, кислоты), их количества и расположения, а также введение дополнительных координирующих групп на периферию тетрапиррольного макроцикла позволяет контролировать тип супрамолекулярной сборки и делает этот класс порфиринов перспективным для создания координационных полимеров, в том числе и металлоорганических каркасных структур. Получены первые примеры супрамолекулярных ансамблей порфиринов, образованных за счет аксиальной координации центрального атома металла к гидроксизетоксифосфорильной группе другой молекулы порфирина.

Высокая устойчивость супрамолекулярного димера на основе комплекса олова(IV) в растворах позволяет предположить возможность потенциального применения таких соединений для моделирования природных процессов переноса энергии и для создания новых фотоактивных материалов.

Разработанные подходы к иммобилизации порфиринилфосфонатов на поверхность и в пространственную сетку TiO_2 открывают возможности получения эффективных гетерогенных катализаторов.

Выявленная способность обратимого изменения цвета гибридного материала на основе свободного порфиринового фосфонатного лиганда и TiO_2 в присутствии влаги может быть использована в дальнейшем для разработки сенсоров на наличие следов воды в газах и органических растворителях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные результаты получены с использованием современных физико-химических методов измерения на основе сертифицированного оборудования и измерительных приборов;

идея работы построена на проверяемых данных и согласуется с опубликованными в литературе экспериментальными данными по теме диссертации;

использованы сравнения результатов диссертационной работы и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике;

установлено соответствие результатов диссертационной работы с результатами, представленными в научной отечественной и зарубежной литературе по данной тематике;

использованы современные методики сбора и обработки данных;

Личный вклад соискателя Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, осуществлены

измерения оптических и ИК-спектров, работа на газовом хроматографе, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Материалы диссертации опубликованы в 2-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК и 12-ти тезисах докладов на Международных конференциях ученых.

Диссертационная работа Волостных М.В. соответствует п. 9 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней», и критериям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04–физическая химия и 02.00.01-неорганическая химия, так как в ней решена актуальная задача физической и неорганической химии - разработка методов получения нового класса замещенных порфиринов – компонентов супрамолекулярных и гибридных органо-неорганических материалов, которые могут найти применение в качестве катализаторов, сенсоров или в фотопреобразователях.

Работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04-«физическая химия» и 02.00.01-«неорганическая химия».

На заседании 18 мая 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Волостных М.В. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 02.00.04-«физическая химия» 02.00.01-«неорганическая химия». При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 14 членов, участвовавших в заседании по специальности 02.00.04-«физическая химия», и 3^х членов, участвовавших в заседании по специальности 02.00.01-«неорганическая химия», из 36 членов совета, входящих в состав совета при разовой защите проголосовали: за –26, против – нет, недействительных – нет.

Председатель диссертационного совета,
академик РАН



А.Ю.Цивадзе

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук

Т.Р. Асламазова

18 мая 2017 г.