

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института
физической химии и
электрохимии им. А.Н.

Фрумкина РАН,
доктор химических наук
А.К.Буряк



« 6 » марта 2017 г.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 83

заседания секции при Ученом совете «Физикохимия нано- и супра-молекулярных систем» ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН от 6 марта 2017 г.

Слушали диссертацию аспирантки лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Волостных Марины Владимировны на тему «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» (химические науки).

Научные руководители – 1) академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель Института, 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

Присутствовали:

Д.х.н. Мальцев Е.И., д.х.н. Ванников А.В., к.х.н. Демин С.В., Ролдугин В.И., к.х.н. Киреева Н.В., д.х.н. Горбунова Ю.Г., д.х.н. Милютин В.В., д.х.н. Селектор С.Л., д.х.н. Арсланов В.В., к.х.н. Иванова И.С., Цебрикова Г.С., д.х.н.

Цивадзе А.Ю., к.х.н. Мартынов А.Г., к.х.н. Енакиева Ю.Ю., к.х.н. Дёмина Л.И., д.х.н. Соловьёв В.П., к.х.н. Асламазова Т.Р., к.х.н. Киселев М.Р., д.х.н. Котенев В.А., д.х.н. Фридман А.Я., к.х.н. Бирин К.П., д.х.н. Ларин, к.ф.-м. н. В.В. Высоцкий, д.х.н. Огарев В.А., к.х.н. Петухова Г.А., к.х.н. Полунина И.А., к.х.н. Дементьева О.В., д.ф.-м.н. Тытик Д.Л., д.х.н. Урьев Н.Б., д.ф.-м.н. Фомкин А.А., Ягодин А.В., к.х.н. Сафонова Е.А., к.х.н. Тамеев А.Р., д.х.н. Баулин В.Е., к.ф.-м.н. Бардышев И.И., д.ф.-м.н. Виноградова О.И., Коновалов М.А.

Вопросы задавали:

Д.х.н. Котенев В.А.

Как готовили материал диоксида титана? Что представляют из себя материалы? Это порошок? Исследовали ли технологические параметры? Каковы характеристики материала: химические, механические? Какова пористость? Как определяли ее? Определяли ли термодинамические параметры? Каков размер пор?

Д.х.н. Арсланов .В.В.

В гибридной системе не идет металлизирование - почему? Сравнивали ли Вы условия металлизирования в растворах или в пришитом виде? Условия одинаковые? Пробовали ли Вы металлизировать другими металлами или только цинком? Есть ли сдвиги в спектрах поглощения супрамолекулярных ансамблей по сравнению с мономерами и как влияют мезо-заместители на положение полос в спектрах?

К.х.н. Киреева Н.А.

Изучалась ли фотодинамическая активность полученных соединений? Изменяется ли она в димерах? Интересно ли получение комплексов с циклодекстринами?

Выступали: Член-корр. РАН, д.х.н., проф. Горбунова Ю.Г в своем выступлении отметила актуальность работы в связи с перспективами создания новых гетерогенных катализаторов и сенсоров. Она отметила большой объём работы, проделанной диссертантом, указав на отсутствие серьёзных замечаний.

Член-корр. РАН, д.х.н., проф. Горбунова заявила, что считает работу весьма

интересной, актуальной и достойной для рассмотрения на диссертационном совете на предмет ее защиты.

Научный руководитель, академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель Института, заведующий лабораторией новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Цивадзе Аслан Юсупович отметил следующее:

- 1) Большой объем работы, выполненный лично Волостных М.В. в рамках физической химии.
- 2) Способность диссертанта к самостоятельной работе, постановке задач и поиска их решений. Многие пути решения поставленной задачи были предложены лично Волостных М.В.
- 3) В работе использовалось большое количество современных физико-химических методов анализа, подтверждающих достоверность полученных результатов.
- 4) В целом получены уникальные результаты:
 - Разработан универсальный метод синтеза диэтиловых эфиров *мезо*-моно(порфириноил)фосфонатов 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.
 - Разработан синтетический подход к ранее неизвестным моноэфирам *мезо*-монопорфириноил фосфоновых кислот и их металлокомплексам с Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In(III), Ga(III) и Sn(IV) и *мезо*-монопорфириноилфосфоновым кислотам Zn(II), Ni(II) и Mn(III).
 - Проведены структурные исследования самосборки полученных соединений в растворах и твердом виде с помощью физико-химических методов анализа (ЭСП, ^1H , ^{31}P ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ).
 - Проведена оптимизация синтеза сольватированного мезопористого диоксида титана с высоким значением удельной поверхности и объема пор. Исследование структурных характеристик материала.
 - Разработаны методы получения гибридных органо-неорганических материалов модификацией поверхности диоксида титана каталитически

активными *мезо*-моно(порфиринал)фосфонатами Ru(II), Mn(III) и Sn(IV). Исследование их каталитических свойств.

- Разработаны методы получения пористых гибридных органо-неорганических материалов иммобилизацией свободного порфириналфосфоната и его металлокомплекса Mn(III) в матрицу оксида титана по золь-гель методу и исследование их структурных характеристик.

Экспертизу по диссертации Волостных М.В. проводила комиссия, в составе которой члены диссертационного совета, представляющие в совете специальность 02.00.04—«физическая химия» (химические науки) и имеющие публикации по этой специальности и области науки: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор РАН Горбунова Ю.Г., доктора химических наук, профессора В.В. Арсланов и Е.И. Мальцев.

Диссертацию представляет член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Горбунова Ю.Г. Она отметила, что диссертационная работа Волостных М.В. является завершенной научно-исследовательской работой, в которой решена задача разработки методов направленного синтеза нового класса *мезо*-порфириналфосфонатов, исследование самосборки металлокомплексов порфиринов этого ряда и получение гибридных органо-неорганических материалов на основе этих соединений и диоксида титана. Она считает работу интересной, актуальной и достойной для рассмотрения на диссертационном совете на предмет ее защиты.

По результатам рассмотрения диссертации Волостных М.В. принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФГБУН Института физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН

Диссертация «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам» выполнена Волостных Мариной Владимировной в лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Волостных О.В. (1990 г.р.) в 2012 г. окончила Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева по направлению «Нанотехнологии»: квалификация - инженер по специальности «Наноматериалы».

С 08.10.2012 по 07.10.2016 г. являлась аспиранткой лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по специальностям 02.00.04 – «физическая химия» и 02.00.01 «неорганическая химия» (химические науки).

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2016 году (удостоверение №4 от 05.05.2016 г.) в ФГБУН Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научные руководители – 1) академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель Института, 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.

Диссертация Волостных Марины Владимировны на тему «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам» представляет собой завершенную работу, выполненную на высоком научном уровне. В диссертации представлен обширный экспериментальный материал, что потребовало большого личного вклада исследователя, который заключается в получении большинства экспериментальных результатов, связанных с синтезом изучением их физико-химических свойств, на основе чего разработаны методы

направленного синтеза нового класса *мезо*-порфиринилфосфонатов, исследованы особенности самосборки металлокомплексов порфиринов этого ряда и получены гибридные органо-неорганические материалы на основе этих соединений и диоксида титана.

Результаты работы имеют несомненную научную новизну, т.к. 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 создания координационных полимеров, в том числе и металлоорганических 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 порфиринилфосфонатов на поверхности 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.

Для достижения этих результатов решены следующие задачи:

-Разработка универсального метода синтеза диэтиловых эфиров *мезо*-моно(порфиринил)фосфонатов 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.

- Разработка синтетического подхода к ранее неизвестным моноэфирам *мезо*-монопорфиринил фосфоновых кислот и их металлокомплексам с Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , In(III) , Ga(III) и Sn(IV) и *мезо*-монопорфиринилфосфовым кислотам Zn(II) , Ni(II) и Mn(III) .

- Структурные исследования самосборки полученных соединений в растворах и твердом виде с помощью физико-химических методов анализа (ЭСП, ^1H , ^{31}P ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ).

- Оптимизация синтеза сольватированного мезопористого диоксида титана с высоким значением удельной поверхности и объема пор. Исследование структурных характеристик материала.

- Разработка методов получения гибридных органо-неорганических материалов модификацией поверхности диоксида титана каталитически активными мезо-моно(порфиринил)фосфонатами Ru(II), Mn(III) и Sn(IV). Исследование их каталитических свойств.

- Разработка методов получения пористых гибридных органо-неорганических материалов иммобилизацией свободного порфиринилфосфоната и его металлокомплекса Mn(III) в матрицу оксида титана по золь-гель методу и исследование их структурных характеристик.

Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, осуществлены измерения оптических и ИК-спектров, работы на газовом хроматографе, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях и 12 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена в рамках Российско-Французской ассоциированной лаборатории LAMREM «Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе» (группа проф. Р. Гиляра и к.х.н. А. Лемен) при финансовой поддержке РФФИ и Национального центра научных исследований Франции (CNRS). Автор диссертации благодарит посольство Франции в Москве за предоставление стипендии для выполнения совместного исследования. Автор выражает благодарность член-корр. Горбуновой Ю.Г. и к.х.н. Енакиевой Ю.Ю. за участие в выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

Диссертация «Порфиринилфосфонаты: от синтеза к материалам» Волостных Марины Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.01 – «Неорганическая химия» (химические науки)

на диссертационном совете ВАК Д.002.259.01 при ФГБУН Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Заместитель председателя секции при Ученом совете «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем», доктор физ.-мат. наук (02.00.04), профессор, зав.лаб. физикохимии коллоидных систем ФГБУН ИФХЭ РАН
(Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, тел. 495 955 4647)

В.И. Ролдугин

Ученый секретарь секции, доктор химических наук (05.17.03)
главный научный сотрудник лаб. новых физико-химических проблем
ФГБУН ИФХЭ РАН (Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, тел. 495 955 4684)

В.А. Котенев