

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

Адрес: 117997, г. Москва, Садовническая ул., д. 33, стр. 1, тел. +7 (495) 811-00-01

О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Кожемякина Григория Львовича

на тему: «Периферийная модификация тетрапиррольных макроциклов через образование новых связей С–С и С–В» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки)

РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

от 09 июня 2022 г.
протокол № 11

Диссертационный совет Д 212.144.07 пришел к выводу о том, что диссертация «Периферийная модификация тетрапиррольных макроциклов через образование новых связей С–С и С–В» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, и по результатам тайного голосования принял решение присудить **Кожемякину Григорию Львовичу** ученую степень **кандидата химических наук** по специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки).

На заседании диссертационного совета присутствовали следующие члены совета:

1. Кобраков К.И. (председатель совета)	доктор химических наук	02.00.03	Очное участие
2. Кильдеева Н.Р. (зам. председателя)	доктор химических наук	05.17.06	Очное участие
3. Кузнецов Д.Н. (ученый секретарь)	кандидат химических наук	02.00.03	Очное участие
4. Аكوпова Т.А.	доктор химических наук	05.17.06	Очное участие
5. Атрощенко Ю.М.	доктор химических наук	02.00.03	Дистанционное участие
6. Бокова Е.С.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
7. Кардаш М.М.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
8. Ковальчукова О.В.	доктор химических наук,	02.00.03	Очное участие
9. Наумова Ю.А.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
10. Неделькин В.И.	доктор химических наук	02.00.03	Очное участие
11. Орлов В.Ю.	доктор химических наук	02.00.03	Дистанционное участие
12. Сафонов В.В.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
13. Скородумов В.Ф.	доктор физ.-мат. наук	05.17.06	Очное участие
14. Старосотников А.М.	доктор химических наук	02.00.03	Очное участие
15. Третьякова А.Е.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
16. Чурсин В.И.	доктор технических наук	05.17.06	Очное участие
17. Шахкельдян И.В.	доктор химических наук	02.00.03	Дистанционное участие

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.144.07, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «09» июня 2022 года, протокол № 11

О присуждении Кожемякину Григорию Львовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Периферийная модификация тетрапиррольных макроциклов через образование новых связей С–С и С–В» в виде рукописи по специальности 02.00.03 – Органическая химия, химические науки, принята к защите «24» марта 2022 года, протокол №7, диссертационным советом Д 212.144.07, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, приказ о создании диссертационного совета от 14 октября 2013 г. № 654/нк).

Соискатель Кожемякин Григорий Львович, 11 ноября 1993 года рождения. В 2017 году окончил магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по направлению подготовки «Химическая технология» с присвоением квалификации магистр.

В 2021 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по направлению подготовки «Химические науки», направленность «Органическая химия».

В настоящее время работает в должности инженера 1 категории в лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук Замилацков Илья Алексеевич гражданин РФ, работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент Белых Дмитрий Владимирович, гражданин РФ, старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и химии природных соединений «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

доктор химических наук, доцент Любимцев Алексей Васильевич, гражданин РФ, доцент кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (г. Москва), в своем **положительном** заключении, подписанном кандидатом химических наук Иловойским А.И., старшим научным сотрудником лаборатории исследования гомолитических реакций и утвержденном директором, доктором химических наук, академиком РАН, Егоровым М.П., указала, что диссертационная работа по содержанию, объему и уровню теоретических и экспериментальных исследований соответствует требованиям п. 9-14 действующей редакции «Положение о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая существенное значение для развития химии тетрапиррольных соединений, а ее автор Кожемякин Григорий Львович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия (отзыв заслушан и одобрен на заседании научного коллоквиума лаборатории исследования гомолитических реакций «12» мая 2022 года, протокол № 6).

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 1,6 п.л., в том числе 3 в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Соискателем опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Все работы по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями. Личный вклад соискателя составляет 85 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обсуждении результатов, подготовке публикаций, формулировке выводов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. E.S. Belyaev, G.L. Kozhemyakin, V.S. Tyurin, V.V. Frolova, I.S. Lonin, G.V. Ponomarev, A.K. Buryak, I.A. Zamilatskov. Direct C-H borylation of vinylporphyrines via copper catalysis // Org. Biomol. Chem., 2022, V. 20, P. 1926-1932.

2. G.L. Kozhemyakin, V.S. Tyurin, A.O. Shkirdova, E.S. Belyaev, E.S. Kirinova, G.V. Ponomarev, A.A. Chistov, A.V. Aralov, V.A. Tafeenko, I.A. Zamilatskov. Carbene functionalization of porphyrinoids through tosylhydrazones // Org. Biomol. Chem., 2021, V. 19, P. 9199-9210.

3. G.L. Kozhemyakin, V.S. Tyurin, V.V. Frolova, G.V. Ponomarev, I.A. Zamilatskov. Synthesis of coprochlorins I and II via reduction of the corresponding coprohems // Tetrahedron Letters, 2020, V. 61., I. 46., 152510.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 действующей редакции «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями и дополнениями).

В отзыве доктора химических наук, профессора Гаврилова К.Н., заведующего кафедрой Химии Института естественных наук, ФГБОУ ВО «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина» в качестве замечания отмечено, что ходе работы над диссертацией были впервые синтезированы оригинальные копрохлорины **3** и **6**. Однако эти соединения не были использованы для дальнейших модификаций, что несомненно способствовало бы развитию этой интересной области химии тетрапиррольных соединений.

В отзыве доктора химических наук, профессора Филимонова С.И., профессора кафедры общей и физической химии ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» замечаний нет, однако высказано пожелание увидеть по результатам работы патенты РФ, подтверждающие новизну проведенных исследований;

Отзывы доктора химических наук, профессора Галанина Н.Е., профессора кафедры технологии тонкого органического синтеза ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»; кандидата химических наук Кузовлева А.С., старшего научного сотрудника центра трансляционной медицины АНО ВО «Университет Сириус»; доктора химических наук, профессора Брагиной Н.А., профессора кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)»; доктора химических наук, профессора Кулакова И.В., профессора кафедры органической и экологической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»; доктора химических наук, профессора Мамардашвили Н.Ж., заместителя директора по научной работе ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук – замечаний не содержат.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается следующими причинами: Белых Д.В. является специалистом в области химии тетрапиррольных соединений, имеет публикации близкие к теме данной диссертации; Любимцев А.В. является специалистом в химии и технологии природных и синтетических порфиринов и хлоринов, имеет публикации близкие к

теме данной диссертации; ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», имеет научную школу в области органической и биоорганической химии, а также катализа, что подтверждено значительным количеством научных публикаций по специальности рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика получения ранее недоступных копрохлоринов I и II. Впервые исследованы направления протекания реакций термического разложения *N*-тозилгидразонов метиловых эфиров пиррофеофорбидов *a* и *d* в присутствии основания (K_2CO_3) с образованием продуктов циклопропанирования и C-H внедрения. Впервые получены циклопентан- и циклогексан-производные Ni(II)-комплексов β -октаэтилпорфирина, β -октаэтилхлорина, тетраэтилового эфира копропорфирина I и тетраметилового эфира копропорфирина II путем реакции термического разложения соответствующих *мезо-N*-тозилгидразонов. Разработан простой общий одностадийный стереоселективный метод синтеза пинаколборонатных производных природных и синтетических порфиринов и хлоринов, содержащих винильные группы, путем прямого C-H борилирования. Показано, что данный метод пригоден для модификации винильных групп, как в β - так и в *мезо*- положениях тетрапиррольного макроцикла.

предложены универсальные методы периферийной модификации природных и синтетических тетрапиррольных соединений через образование новых связей C-C и C-B с использованием реакций C-H функционализации.

доказаны направления протекания реакций C-H внедрения карбенов, образованных из *N*-тозилгидразонов метилового эфира пиррофеофорбида *d*, по метиленовой связи 1,4-диоксана, а также реакций C-H внедрения карбенов, образованных из *мезо-N*-тозилгидразонов Ni(II)-комплексов β -октаэтилпорфирина и тетраэтилового эфира копропорфирина I, по метиленовым фрагментам заместителей соседних β -положений. Показано, что в сравнении с фенилкарбоксиметилкарбеном $PhCCO_2Me$ карбены тетрапиррольных соединений являются более стабильными и не нуждаются в стабилизирующем металлическом катализаторе.

введено в практику применение методики C-H борилирования с использованием в качестве катализатора CuSCN и CyJohnPhos в качестве лиганда для модификации тетрапиррольных соединений, содержащих периферийные двойные связи в *мезо*- и β -положениях; применение тетрапирролкарбенов полученных из *мезо*- и β - *N*-тозилгидразонов, для синтеза новых функциональных производных порфиринов и хлоринов, содержащих циклопропановые заместители и аннелированные циклопентановые и циклогексановые фрагменты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана специфическая реакционная способность тетрапирролкарбенов, полученных из *мезо*- и β - *N*-тозилгидразонов, в реакциях циклопропанирования, C-H внедрения, а также внутримолекулярной циклизации; доказана стереоселективность реакции C-H борилирования для β -алкилзамещенных порфиринов и хлоринов, содержащих винильные группы в *мезо*- и β - положениях, позволяющая получать только *E*-изомеры;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использованы** современные методы физико-химического анализа, такие как ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, электронная спектроскопия поглощения и рентгеноструктурный анализ;

изложена стратегия синтеза новых функционально-замещенных производных природных и синтетических порфиринов и хлоринов, которые могут быть использованы при решении различных задач органической химии, связанных с получением новых фотосенсибилизаторов для лечения и диагностики онкологических заболеваний, а также активных элементов сенсоров и высокочувствительных или флуоресцентных меток для биоанализа;

раскрыт синтетический потенциал β -алкилзамещенных порфиринов и хлоринов, содержащих винильные группы и фрагменты *N*-тозилгидразона в β - и *мезо*- положениях, в реакциях C-H функционализации;

изучены структурные особенности полученных тетрапиррольных соединений, содержащих аннелированные экзоциклические фрагменты, фрагменты циклопропана и боронильные заместители, выявлены закономерности протекания реакций C-H внедрения, циклопропанирования и C-H борилирования для тетрапиррольных соединений.

проведена модернизация подходов к конструированию производных порфиринов и хлоринов, содержащих экзоциклические фрагменты и боронильные заместители, а также методики восстановления копрогеминов I и II, открывающей путь к получению ранее недоступных копрохлоринов I и II.

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

разработаны и внедрены общие эффективные методы синтеза новых функционально замещенных производных метиловых эфиров пиррофторбидов *a* и *d*, диметилового эфира протопорфирина IX, β -октаэтилпорфирина, β -октаэтилхлорина, тетраэтилового эфира копропорфирина I и тетраметилового эфира копропорфирина II;

определена перспективность использования новых борпроизводных природных и синтетических порфиринов и хлоринов в качестве потенциальных субстратов для реакций кросс-сочетания;

создана оптимизированная общая стратегия направленной модификации широкого ряда тетрапиррольных соединений, обеспечивающая возможность получения различных новых ценных производных природных и синтетических порфиринов и хлоринов, с использованием легкодоступных, недорогих реагентов и катализаторов.

представлены детальные методики синтеза 26 не описанных ранее бор-, циклопропан-, циклопентан-, циклогексан- и арилзамещенных производных синтетических и природных тетрапиррольных соединений, а также их спектральные данные (^1H и ^{13}C ЯМР-спектры, масс-спектры, электронные спектры поглощения).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования и физико-химических методов анализа, таких как ЯМР-спектроскопия, электронная

спектроскопия поглощения, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчёты. Воспроизводимость результатов исследования подтверждается большим количеством проведенных опытов;

теория построена на фундаментальных основах и подходах теоретической и синтетической органической химии и согласуется с данными экспериментов, опубликованных в ведущих научных журналах по теме диссертации;

идея базируется на совокупном анализе результатов и обобщений передового опыта отечественных и иностранных исследователей в области модификации природных и синтетических порфиринов и хлоринов;

установлено, что выполненное исследование является оригинальным и вносит существенный вклад в развитие теории реакционной способности и оценки химического потенциала природных и синтетических тетрапиррольных соединений;

использованы современные физико-химические методы анализа, современные базы данных и системы сбора и обработки научно-технической информации, такие как *Web of Science*, *Pubmed*, *ScienceDirect*, *SciFinder* и *Reaxys*, а также квантово-химические расчёты с использованием современных пакетов программ;

достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о протекании реакций C-H функционализации в ряду природных и синтетических тетрапиррольных соединений.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах написания диссертационной работы, анализе литературных источников по теме работы, участии в постановке цели и основных задач проведенного исследования, разработке методов синтеза и проведении синтетической части исследования, установлении и подтверждении структуры синтезированных соединений, участии в написании научных публикаций, а также формулировке основных положений и выводов диссертации.

Диссертационный совет рекомендует использовать полученные в диссертационной работе Кожемякина Г.Л. результаты при разработке методов синтеза в области химии тетрапиррольных соединений, в частности, для получения разнообразных функциональных производных порфиринов и хлоринов в образовательных и научно-исследовательских организациях РФ: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия в части формулы специальности: п.1 установление

структуры и исследование реакционной способности органических соединений; п.2 направленный синтез соединений с полезными свойствами или новыми структурами. В части области исследований: п.1 - Выделение и очистка новых соединений; п.3 - Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п.7 Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Кожемякина Г.Л. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи, заключающейся в разработке общих методов периферийной модификации порфириноидов (порфиринов и хлоринов) путем образования новых связей С-С и С-В при помощи реакций прямой С-Н функционализации.

По актуальности, новизне, содержанию, объёму, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями и дополнениями).

На заседании «09» июня 2022 года, протокол № 11, диссертационный совет принял решение присудить Кожемякину Григорию Львовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

В соответствии с п. 51 «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук», утвержденного приказом Минобрнауки России от 10.11.2017 № 1093 (ред. от 11.09.2021) голосование проводилось с использованием информационно-коммуникационных технологий без использования бюллетеней, изготовленных на бумажном носителе.

На заседании диссертационного совета присутствовало 17 членов совета (из них 14 очно и 3 в удаленном интерактивном режиме), в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 7 (из них 4 очно и 3 в удаленном интерактивном режиме).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени 17, против присуждение ученой степени – нет.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ
ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07
доктор химических наук, профессор

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07
кандидат химических наук, доцент



Кобраков К.И.

Кузнецов Д.Н.

Дата 09 июня 2022 г.