

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. (499) 137-29-44

Телефакс (499) 135-53-28

E-mail: secretary@ioc.ac.ru

<http://ioc.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,

ИНН/КПП 7736029435/773601001

14.05.2022 № 12104 - *261/2141-01*

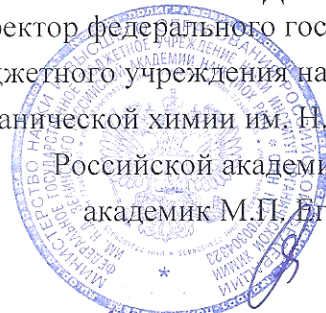
На № _____

Г

Г

УТВЕРЖДАЮ

Директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
академик М.П. Егоров



« *14* » *мая* 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук на диссертационную работу Кожемякина Григория Львовича на тему "Периферийная модификация тетрапиррольных макроциклов через образование новых связей С–С и С–В", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – органическая химия

1. Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Кожемякина Григория Львовича посвящена модификации порфиринов и хлоринов, основанной на прямой функционализации С–Н связей, позволяющей коротким и атомэкономичным путем создавать новые связи С–С и С–В на периферии тетрапиррольного макроцикла. Работы по функционализации С–Н связей различных органических соединений весьма активно ведутся в последнее десятилетие, на этом фоне крайне скудно представлены исследования по С–Н функционализации тетрапиррольных соединений. Отсутствуют работы по функционализации алкенилзамещенных тетрапирролов, являющихся перспективными синтетическими блоками для создания производных с расширенной цепью сопряжения. Разработка эффективных методов синтеза таких соединений откроет пути к производным тетрапиррольных соединений, обладающих практически ценными свойствами. Поэтому тема диссертационной работы Григория Львовича Кожемякина вполне актуальна и практически важна для химии тетрапиррольных соединений.

2. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Г.Л. Кожемякина изложена на 179 страницах, и включает введение (7 стр.), литературный обзор (54 стр.), обсуждение результатов (55 стр.), экспериментальную часть (40 стр.), выводы (2 стр.) и список цитируемой литературы (15 стр.), состоящий из 160 наименований и содержит 6 таблиц, 116 схем и 45 рисунков. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Литературный обзор состоит из трех тематических частей: 1) первая часть посвящена борилированию СН связей; 2) вторая часть связана с применением кремния в химии порфиринов; 3) третья часть рассматривает химию карбенов. Анализ литературных данных, приведенный в обзоре, показал актуальность использования СН-функционализации для получения различных синтетических блоков и ценных продуктов органического синтеза, в том числе и функциональных тетрапиррольных соединений. В целом, литературный обзор достаточно полно отражает современное состояние исследований в описываемых областях, содержит ссылки по 2021 год включительно, а из анализа его содержания вполне логично просматривается проблематика представленного исследования.

Обсуждение результатов диссертации разделено на два основных раздела по направлениям экспериментальной работы: 1) получение тетрапиррольных карбенов и их реакции; 2) СН-борилирование тетрапиррольных соединений.

В первой части экспериментальных работ диссертант впервые получил порфиринзамещенные метиленкарбены и провел с ними ряд реакций. Следует отметить, что сейчас в абсолютном большинстве карбеновых реакций используются катализаторы на основе комплексов родия, а автору удалось успешно провести карбеновые реакции без катализатора. Получение автором циклопропана в реакции подтвердило факт образования карбенов. Кроме того, были успешно проведены реакции внедрения карбенов по активированной С-Н связи. Здесь следует отметить внутримолекулярную реакцию внедрения, ведущую к образованию аннелированных циклов. Эта реакция представляет собой новый достаточно простой и эффективный синтетический путь построения углеродного скелета производных хлорофилла.

В второй части экспериментальной работы автора представлены результаты прямого борилирования порфиринов. Автору впервые удалось получить борилпорфирин всего в одну стадию прямым замещением водорода на бор. Затем была продемонстрирована применимость этого метода на примере реакции Сузуки с арилгалогенидами, в результате которой получены конъюгаты порфиринов с другими ароматическими соединениями.

Экспериментальная часть содержит описания методик синтеза всех полученных производных тетрапиррольных соединений, и представлены их спектральные

характеристики. В работе синтезирован ряд новых веществ, состав и строение всех полученных соединений достоверны и не вызывают сомнений. Структуры полученных веществ подтверждены с помощью современных физико-химических методов исследования: ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, электронной спектроскопии поглощения, а в отдельных случаях и рентгено-структурным анализом.

3. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

Анализируя результаты исследований, представленных в диссертации, следует отметить их научную новизну и значимость для развития химии тетрапиррольных соединений. Были предложены новые методы получения производных порфиринов и хлоринов, исследованы направления протекания реакций термического разложения *N*-тозилгидразонов метиловых эфиров пиррофеофорбидов, рассмотрены механизмы реакций присоединения и внедрения тетрапирролилзамещенных метиленкарбенов, реакции восстановления копропорфиринов в копрохлорины. На основе квантово-химических расчетов интермедиатов предложены вероятные пути реакций. Показана возможность настраивать оптические свойства порфиринов и хлоринов с помощью разработанных методов синтетической модификации.

4. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора

Практическая, и, в частности, производственная значимость диссертационной работы заключается в разработке способов получения ряда ценных функциональных производных порфиринов и хлоринов. Предложена методика получения ранее недоступных копрохлоринов I и II, впервые получены циклопентан- и циклогексан-аннелированные производные β -октаэтилпорфирина, β -октаэтилхлорина, копропорфиринов I, II, разработан метод синтеза пинаколборонатных производных природных и синтетических порфиринов и хлоринов, являющихся ценными синтетическими блоками для получения разнообразных производных тетрапиррольных соединений с расширенной цепью сопряжения.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертационной работе Кожемякина Г.Л. результаты могут быть полезны для организаций, выполняющих работы в области химии тетрапиррольных соединений, в частности: 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. В частности, полученные результаты можно использовать при получении разнообразных функциональных производных порфиринов и хлоринов. Особенно ценны разработанные методы прямого СН-борилирования, которые могут быть использованы при создании производных тетрапиррольных соединений с расширенной цепью сопряжения с помощью реакции Сузуки.

6. Замечания

В работе присутствуют определенные недостатки:

1. В реакциях карбенов следовало было ввести более широкий круг субстратов, чтобы получить более точную информацию о механизме реакции и строении карбенов. В частности, следовало использовать для реакций с карбенами внутренний алкен, чтобы по стереохимии продуктов установить механизм присоединения: согласованный с синглетным карбеном или постадийный с триплетным карбеном.

2. В случае борилирования при катализе родием, можно было добавить окислитель TEMPO, чтобы воспрепятствовать образованию продуктов гидрирования.

3. Не охарактеризованы продукты демеаллирования полученных комплексов порфиринов и хлоринов: отсутствуют данные ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

4. В ряде реакций наблюдается высокая стереоселективность образования продуктов. Однако, автор не делает попыток дать объяснение причин такой исключительно высокой селективности.

5. В реакции восстановления копропорфинов не обосновано количество используемого натрия, не представлены данные по влиянию количества восстановителя на выход продукта реакции.

6. Низкие выходы реакций кросс-сочетания свидетельствуют о неоптимизированных условиях реакций.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и никак не влияют на общую весьма положительную оценку работы Кожемякина Г. Л.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи периферийной модификации порфиринов и хлоринов путем образования новых связей С–С и С–В при помощи реакций прямой С–Н функционализации, вносящей значимый вклад в развитие химии тетрапиррольных соединений.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют областям исследований, включенных в паспорт 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».

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.).

Соискатель Кожемякин Григорий Львович **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Доклад соискателя был заслушан и обсужден, на заседании научного коллоквиума лаборатории исследования гомолитических реакций (№ 13) Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук” (ИОХ РАН) 12 мая 2022 года (протокол № 6).

17 мая 2022 года.

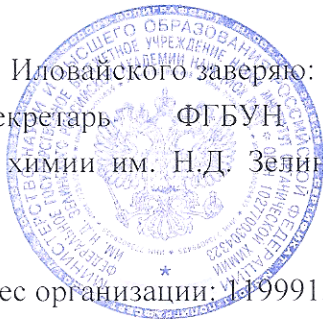
Отзыв подготовил:

Заместитель председателя научного коллоквиума, старший научный сотрудник, кандидат химических наук (Шифр специальности: 02.00.03 – Органическая химия)
E-mail: ilov@ioc.ac.ru, Тел.: +7(903) 6258493

Иловайский Алексей Игоревич

Подпись А. И. Иловайского заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.

Почтовый адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

Наименование организации (полное/сокращенное):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук / ФГБУН ИОХ РАН.

E-mail: secretary@ioc.ac.ru, Тел. +7 499 137-29-44