

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кожемякина Григория Львовича

на тему «Периферийная модификация тетрапиррольных макроциклов через образование новых связей С–С, С–В»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия»

Диссертационная работа Кожемякина Григория Львовича посвящена одному из важных аспектов химии порфириноидов – направленной периферийной модификации тетрапиррольных макрогетероциклов. Важность этих соединений в науке и технике подтверждается растущим числом публикаций в отечественной и зарубежной литературе, в которых обосновано применение порфиринов и их аналогов в качестве катализаторов, фотосенсибилизаторов в медицине, сенсорных материалов в аналитических системах и др. Несмотря на огромный синтетический материал, накопленный в данной области, многие вопросы, связанные с применением известных экспериментальных подходов органической химии к классу тетрапиррольных макроциклов, недостаточно изучены, а в некоторых случаях практически не применимы. В тоже время даже известные методы модификации порфириноидов зачастую не носят систематического характера. В этой связи, работа Кожемякина Г.Л., в которой теоретически и практически обоснованы новые подходы к периферийной модификации соединений порфириновой и хлориновой природы с целью получения перспективных функциональных материалов для применения в различных областях современной науки, медицины и технологии, является несомненно актуальной.

В целях и задачах своего исследования автором затронуты экспериментальные аспекты периферийной модификации порфириноидов (порфиринов и хлоринов) путем образования новых углерод-углеродных и бор-углеродных связей методом прямой С-Н функционализации.

По своей структуре диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 160 наименований. Работа изложена на 179 страницах печатного текста и содержит 6 таблиц, 116 схем и 45 рисунков.

Во «Введении» автор определяет актуальность и цели поставленного исследования, а также кратко охарактеризовывает полученные результаты, составляющие научную новизну и практическую значимость работы.

Литературный обзор логично построен, написан в грамотном научном стиле, дает достаточно полное представление о изучаемой проблеме. Хотелось бы отметить глубокий критический анализ научной литературы, начиная с классических представлений образования новых связей С-С и С-В на примере простых органических соединений, и примеров «переноса» этих взаимодействий на более сложные системы – макрогетероциклические тетрапиррольные соединения. На основании рассмотрения функционализации С-Н связей на примере различных классов органических веществ (борилирование алканов, аренов, силилирование простых и двойных С-Н-связей), каталитического и некаталитического С-Н внедрения (внутри и межмолекулярного) автором сделаны обоснованные выводы об особенностях проведения модификации порфириноидов, поставлены задачи исследования и предложены пути их реализации.

В разделе «Обсуждение результатов» автором поэтапно обсуждаются экспериментальные данные по синтезу исходных объектов исследования и их никелевых комплексов, их *N*-тозилгидразонов с последующим циклопропанированием, С-Н внедрение и С-Н функционализации в присутствии различных по природе катализаторов и, наконец, исследование электронных спектров поглощения полученных периферийно модифицированных порфириноидов. Каждый подраздел данной главы содержит подробный анализ полученных результатов на основании рассмотрения данных физико-химических методов анализа. Автором на основании данных ^1H ЯМР спектроскопии и масс-

спектрометрии (MALDI TOF) убедительно доказано строение полученных продуктов.

Для синтеза исходных порфириногенов автор применяет как классические методы их получения, так и разработанный новый подход восстановления копропорфиринов I и II, протекание которого было проанализировано с применением квантово-химических расчетов.

С целью исключения протекания взаимодействий по внутренним иминным атомам азота на следующем этапе работы были получены никелевые комплексы всех тетрапирролов, которые наряду со свободными основаниями в дальнейшем использовались для синтеза N-тозилгидразонов.

Экспериментальное исследование реакции N-тозилгидразонов тетрапиррольных соединений привело к интересным результатам. Показано, что не всегда циклопропанирование приводит к ожидаемым циклопропановым производным макроциклов. Так для октаэтилпорфина и октаэтилхлорина, а также для никелевых комплексов тетраэтилового эфира копропорфирина I и тетраметилового эфира копропорфирина II в результате характерны процессы внутримолекулярной циклизации. Протекание этих реакций автор убедительно доказывает с применением метода ^1H ЯМР спектроскопии и приводит обоснованный возможный механизм их образования. Здесь же обнаруживается еще один интересный факт – наряду с процессом циклопропанирования протекает и другая реакция – C-H внедрения, что также аргументированно подтверждается автором экспериментальными данными и теоретическими расчетами.

Весомую часть в работе занимает исследование модификации винильных групп порфириногенов. В этом разделе Кожемякин Г.Л. экспериментально показывает применимость различных каталитических систем, на основании чего предлагает простой стереоселективный метод синтеза пинаколборатных производных природных и синтетических порфиринов и хлоринов, содержащих винильные группы.

Обсуждение результатов логически завершается исследованием спектральных свойств, полученных в работе периферийно модифицированных

тетрапиррольных макрогетероциклов. Показано, что изменения в ЭСП этих соединений зависят от типа модификации, что позволяет целенаправленно осуществлять конструирование макроцикла в зависимости от оптических требований к макросистеме.

В экспериментальной части представленного диссертационного исследования приведены подробные синтетические методики получения всех обсуждаемых в работе соединений, строение которых подтверждается данными современных физико-химических методов анализа, что не ставит под сомнение достоверность полученных в работе результатов.

Результаты выполненной работы были опубликованы в рецензируемых научных высоко рейтинговых журналах и представлены на конференциях различного уровня. Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание и выводы диссертационной работы.

Как и любая научно-исследовательская работа не может не содержать определенного числа недочетов:

1. В работе не приведено в явном виде обоснование выбора исходных тетрапиррольных соединений для реализации целей исследования.
2. В работе неоднократно упоминается возможность применения функциональных производных порфириногенов в качестве фотосенсибилизаторов, сенсоров и др. Однако предпосылок для использования в этих областях не приводится?
3. Почему для исследований был синтезирован именно *транс*-изомер октаэтилхлорина?
4. Не наблюдалось ли при восстановлении порфиринов до хлоринов образование продуктов более глубокого восстановления, например, бактериохлоринов.
5. Выхода конечных модифицированных порфириногенов в основном хорошие и высокие, однако, количества веществ, использованных в реакциях – миллиграммовые. Проводилось ли масштабирование эксперимента?

6. При получении *N*-тозилгидразона метилового эфира пиррофеофорбида *d* не наблюдалось ли образование бис- *N*-тозилгидразона?
7. В экспериментальной части при описании синтеза автор использует разное склонение, различное написание аббревиатуры ЯМР спектроскопии, в некоторых случаях не приведено отнесение сигналов протонов, не для всех соединений приведены коэффициенты экстинкции, а лишь относительные значения оптической плотности.
8. В автореферате и диссертации встречаются неудачные стилистические выражения и неточности. Так в литературном обзоре соединение 49 названо автором полностью *мезо*-замещенным порфирином, хотя в его молекуле имеется 2 свободных *мезо*-положения.
9. Насколько точно определены коэффициенты экстинкции для соединений, полученных в количествах до 5 мг?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и никак не влияют на общую положительную оценку работы Кожемякина Г.Л. Результаты и выводы, сделанные на основании большого и тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений.

По результату рецензирования представленной к защите работы **Кожемякина Григория Львовича** можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая позволила разработать оптимально приемлемые методы периферийной модификации ряда природных и синтетических порфиринов и хлоринов путем образования новых углерод-углеродных и бор-углеродных связей методом прямого C-H внедрения с целью направленного конструирования макроциклической системы с заданными оптическими свойствами.

Рецензируемая диссертационная работа по тематике, методам и объектам исследования, представленным на защиту новым научным положением, соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.03 – Органическая химия – в части: «выделение и очистка новых соединений» и «выявление закономерностей типа “структура-свойство”». По актуальности, новизне, уровню

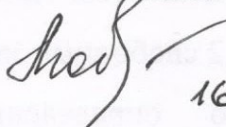
выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор **Кожемякин Григорий Львович**, безусловно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Доктор химических наук

(02.00.03 – Органическая химия)

доцент кафедры химии и технологии
высокомолекулярных соединений

Любимцев Алексей Васильевич



16.05.2022

Подпись А.В. Любимцева заверяю:

Ученый секретарь совета ФГБОУ ВО

«Ивановский государственный химико-
технологический университет», к.э.н.



Хомякова А.А.

Адрес организации: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7 Тел.: +7 (4932) 41-79-95. Факс: +7 (4932) 32-92-41 E-mail: rector@isuct.ru