

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
Диссертационный совет Д 212.063.07

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ПЕТРОВОЙ ДАРЬИ ВАДИМОВНЫ

диссертационное исследование на тему «Синтез и физико-химические свойства порфириноидов с искаженным координационным центром», представленное на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Присутствовавшие на заседании члены диссертационного совета:

д.х.н., проф. Стужин П.А., д.х.н., доц. Данилова Е.А., д.х.н., проф. Бурмистров В.А., д.х.н., проф. Майзлиш В.Е., д.т.н., доц. Базаров Ю.М., д.х.н., проф. Базанов М.И., д.х.н. Галанин Н.Е., д.х.н., проф. Исляйкин М.К., д.х.н., проф. Козлов В.А., чл.-корр. РАН Койфман О.И., д.х.н., доц. Кудрик Е.В., д.т.н., проф. Липин А.Г., д.х.н., доц. Любимцев А.В., д.х.н., проф. Липатова И.М., д.х.н., проф. Мамардашвили Н.Ж., д.т.н., проф. Морыганов А.П., д.х.н., доц. Никифорова Т.Е., д.т.н., проф. Одинцова О.И., д.х.н., ст.н.с. Почивалов К.В., д.х.н., проф. Семейкин А.С., д.х.н., проф. Сырбу С.А., д.т.н., проф. Чешкова А.В. – всего 22 члена совета из 31 утвержденных.

На заседании 19 апреля 2021 года диссертационный совет Д 212.063.07 принял решение присудить Петровой Д.В. ученую степень кандидата химических наук.

На основании тайного голосования членов диссертационного совета Д 212.063.07 («за» – **22**, «против» – **нет**, «недействительных бюллетеней» – **нет**) считать, что диссертационная работа Петровой Дарьи Вадимовны на «Синтез и физико-химические свойства порфириноидов с искаженным координационным центром» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата наук п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), и присудить Петровой Дарье Валерьевне учёную степень кандидата химических наук.

Диссертационный совет Д 212.063.07 в соответствии с п. 32 «Положения о присуждении учёных степеней» по результатам открытого голосования: «за» – 22, «против» – нет, воздержавшихся – нет, принял Заключение диссертационного совета.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.063.07, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ**

УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 19 апреля 2021г. № 6

О присуждении Петровой Дарье Вадимовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства порфириноидов с искаженным координационным центром»

по специальности 02.00.03 – Органическая химия

принята к защите 15 февраля 2021 (протокол заседания № 4) диссертационным советом Д 212.063.07, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, приказ о создании диссертационного совета № 1506/нк от 1 декабря 2015.

Соискатель Петрова Дарья Вадимовна, 1993 года рождения

В 2016 году соискатель окончила магистратуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В 2020 году соискатель окончила аспирантуру очной формы обучения в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации;

работает инженером на кафедре органической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель - доктор химических наук, Семейкин Александр Станиславович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», кафедра органической химии, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Миронов Андрей Федорович, доктор химических наук, профессор, «Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова» федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, профессор;

Пономарев Гелий Васильевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», лаборатория синтеза физиологически активных соединений, главный научный сотрудник дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль

в своем положительном отзыве, подписанном Абрамовым Игорем Геннадьевичем доктором химических наук, профессором, кафедра «Общая и физическая химия», заведующий кафедрой,

указала, что диссертационная работа Петровой Дарьи Вадимовны обладает научной новизной, отметила высокую практическую значимость результатов работы, обоснованность научных положений и выводов, их достоверность. Научные результаты данной работы рекомендованы для использования в научно-исследовательских учреждениях, занимающихся изучением химии макрогетероциклических соединений, супрамолекулярной и координационной химии, фармацевтической химии, а также на предприятиях, связанных с разработкой и производством химических источников тока. Предложенные методики могут быть использованы в учебных и научно-исследовательских лабораториях профильных высших учебных заведениях, например, в ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Белорусском государственном технологическом университете, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и многих других; и заключила, что диссертация «Синтез и физико-химические свойства порфириноидов с искаженным координационным центром» соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, согласно п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842), а ее автор, Петрова Дарья Вадимовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликована 21 работа, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи объемом 3,5 печатных листов. Автором опубликовано 17 тезисов докладов в материалах международных, всероссийских и региональных конференций.

В работах описаны методы получения β -алкил-, мезо-арилзамещенных корролов, тетрафенилпорфицена и их металлокомплексов; данные по устойчивости к фотоокислительной деструкции и электрохимическое поведения β -алкил-, и мезо-фенилзамещенных корролов и их металлокомплексов; анализ

таутомерных состояний в растворе β -алкилзамещенных корролов различного типа замещения; а также данные о спектральных свойствах, электрохимическом поведении и термической устойчивости в твердой фазе тетрафенилпорфицена и металлпорфиценов. Авторский вклад соискателя в опубликованных работах по теме диссертации составил не менее 70% и заключается в изучении и анализе литературных данных, в синтезе всех полученных в работе соединений, и подготовке результатов исследований к публикации. Анализ ряда физико-химических свойств и их интерпретация выполнялась совместно с соавторами работ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Berezin, D. V. Synthesis and Physico-Chemical Properties of 2,7,12,17-Tetraphenylporphycene and Its Metal Complexes / D. V. Berezin, A. E. Talanova, O. V. Shukhto, S. S. Guseinov, M. A. Krest'yaninov, **D. V. Petrova**, A. S. Semeikin // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. - V. 85. - N. 8. - P. 1874–1882.

2. **Petrova, D. V.** Synthesis and Some Physical-Chemical Properties of meso-Aryl- and β -Alkyl Substituted Corroles and their Metal Complexes / D. V. Petrova, A. S. Semeikin, N. M. Berezina, M. B. Berezin, M. I. Bazanov // Macroheterocycles. – 2019. V.12. – N. 2. – P. 119-128.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв доктора физико-математических наук, доцента, заведующего кафедрой физики Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» Крука Николая Николаевича. Отзыв положительный. Вопросы и замечаний нет.

2. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах» федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Ломовой Татьяны Николаевны. Отзыв положительный. Замечаний по сути работы нет.

3. Отзыв доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Физико-химического института им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Русаковой Натальи Владимировны. Отзыв положительный. Присутствуют замечания:

- В разделе *Исследование физико-химических свойств* скудно описаны каталитические и люминесцентные особенности полученных соединений, что не позволяет в полной мере оценить данный раздел. Конечно, в полном тексте работы данная информация присутствует.

- Весь раздел *Синтез возможных предшественников тетраарилтетраметилпорфиценов* на мой субъективный взгляд придаёт работе некий оттенок незаконченности. С другой стороны, синтез порфиценов - крайне сложная и трудоёмкая задача, поэтому синтез указанных в разделе прекурсоров порфиценов, безусловно, имеет высокую ценность.

- При оформлении автореферата допущен научный сленг и ряд неточностей: присутствуют проблемы с нумерацией соединений и многочисленные описки.

4. Отзыв доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории «Физическая химия растворов макроциклических соединений» Березина Михаила Борисовича и доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории «Физическая химия растворов макроциклических соединений» Антиной Елены Владимировны федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук. Отзыв положительный. Замечаний нет.

5. Отзыв доктора химических наук, доцента, старшего научного сотрудника лаборатории органического синтеза и химии природных соединений федерального исследовательского центра Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Белых Дмитрия Владимировича. Отзыв положительный. Присутствуют замечания:

- В таблице 3 указано, что один из корролов A_2B -типа не стабилен. Возникает вопрос, каким образом определили его выход и какова чистота продукта, который при этом взвешивали.
- Необходимо указать степени окисления металлов в полученных комплексах. Особенно это касается комплекса меди, который подвергали восстановительному демееталлированию.
- В работе имеются орфографические ошибки.

6. Отзыв доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника лаборатории «Физическая химия растворов макроциклических соединений» федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук Лебедевой Натальи Шамильевны. Отзыв положительный. Присутствуют замечания:

- Целесообразно было бы в главу «Исследование физико-химических свойств корролов и порфиценов» добавить численные значения, подтверждающие выявленные диссертантом зависимости и характеристики.
- Не удачный заголовок «Попытки демееталлирования...», понятно, что изысканий было много, но результат положительный, можно было бы озаглавить раздел «Демееталлирование и синтез...»
- В автореферате присутствуют опечатки и орфографические ошибки (стр.3 «не смотря на...» д.б. «несмотря на...», стр.4 «изучение электрохимических свойств..., устойчивость,... таутомерные превращения» д.б. «изучение электрохимических свойств..., устойчивости,... таутомерных превращений», стр. 10 «С целью ... проведена реакция комплексообразование» д.б. «С целью ... проведена реакция комплексообразования» и так далее по тексту.

7. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Физико-химического института им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины Семенишина Николая Николаевича. Отзыв положительный. Присутствуют замечания:

- В разделе *Методология* и в 9-м пункте *Выводов* написано, что «чистота и индивидуальность соединений доказаны методом ТСХ». Данное утверждение слишком преувеличено звучит применительно к данному единственному методу.
- Последний абзац на стр. 8 сложен для интерпретации, т.к. термин «ацидолиз» неприменим к этому дипирролилметану. Более того, из личного опыта могу сказать, что в указанных условиях синтеза с использованием обсуждаемого дипирролилметана порфирина не образуется даже в минорных количествах. Возможно, в полном тексте диссертации есть более точные сведения, которые проливают свет на данные расхождения.
- В разделе *Исследование физико-химических свойств* выводы о большей стабильности металлокомплексов корролов по сравнению со свободными основаниями и о суперпозиции спектров двух NH-таутомеров выглядят констатирующими хотя бы потому, что являются известными фактами о корролах. Видимо, в полном тексте работы есть некие особенности, кроющиеся за ними фразами, то для читателя автореферата они недоступны.
- При оформлении автореферата допущены некоторые неточности, опiski, сленг: например, фразы «одноколбовый метод», мезо-5,10,15-трифенилкоррол» (нужно либо по Фишеру, либо по заместительной номенклатуре), также проблемы с нумерацией соединений на стр. 10-11) и многочисленные опiski, украинизмы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что доктор химических наук, профессор Миронов Андрей Федорович и доктор химических наук, профессор, Пономарев Гелий Васильевич, являются признанными, как в России, так и за рубежом, специалистами в области синтеза и изучения физико-химических свойств порфиринов и их аналогов. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» на протяжении долгого ряда лет проводит теоретические и экспериментальные исследования закономерностей синтеза органических соединений, в том числе и макрогетероциклических, для использования в различных областях науки и техники, широко известно не только своими достижениями в отрасли химических наук, но и имеет ученых являющихся безусловными специалистами в рассматриваемой тематике (доктора химических наук, профессора: Абрамов И.Г., Антонова Т.Н., Кошель Г.Н, Кофанов Е.Р. и многие другие).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны новые эффективные методы получения β -алкилзамещенных корролов окислением дигидробромидов биладиенов-*a, c* в

присутствии диоксида свинца, а также «одноколбовый» метод их получения непосредственно из алкилзамещенных дипирролилметанов и пирролов;

- **предложен** эффективный метод очистки *мезо*-замещенных корролов от сопутствующих макрогетероциклических примесей, использующий комплексообразование с солями меди;

- **проведен** сравнительный анализ электрохимического поведения, устойчивости к фотоокислительной деструкции β -алкизамещенных и *мезо*-фенилзамещенных корролов и их металлокомплексов.

- **исследованы** электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в растворах с учетом таутомерных превращений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **применительно** к проблематике диссертации результативно использованы различные по методологии подходы к синтезу различного типа порфириноидов.

- **изучены** физико-химические и прикладные свойства синтезированных макрогетероциклических соединений, такие как электрохимические и фотохимические, и показана зависимость этих свойств от структуры макроцикла, положения периферийных заместителей и, в случае металлопроизводных, природы вводимого металла.

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

- **разработаны и усовершенствованы** методы получения и очистки корролов различного типа замещения и 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена.

- **получены** новые, ранее неизвестные соединения: альдегиды, пирролы, дипирролилметаны, корролы с *n*-бутильными группами в β -положениях, а также, *мезо*-замещенные корролы АВС-типа, которые были охарактеризованы помощью современных физико-химических методов анализа.

- **определены** перспективы использования корролов и порфиценов как катализаторов в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе.

Полученные в работе результаты могут найти применение в научно-исследовательских учреждениях, занимающихся изучением химии макрогетероциклических соединений, супрамолекулярной и координационной химии, фармацевтической химии, а также на предприятиях, связанных с разработкой и производством химических источников тока. Предложенные методики могут быть использованы в учебных и научно-исследовательских лабораториях профильных высших учебных заведениях, например, в ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Белорусском государственном технологическом университете, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и многих других.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов исследований на сертифицированном

оборудовании (^1H ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF и электронной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии);

- установлено, что полученные новые экспериментальные данные не противоречат общепринятым теоретическим закономерностям;

- выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными исследованиями, посвященными синтезу и изучению физико-химических свойств порфириноидов.

Личный вклад соискателя состоит в: непосредственном участии в постановке цели и задач исследования; анализе и систематизации литературных источников по теме диссертации; планировании и выполнении экспериментальных исследований; интерпретации полученных данных, обсуждении результатов и формулировке научных выводов; подготовке публикаций по теме диссертационной работы и апробации результатов исследования на конференциях различного уровня.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи совершенствования методологической базы синтеза новых аналогов порфиринов, имеющих важное значение в области химии макрогетероциклических соединений. Диссертация соответствует критериям, установленным в п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней и утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Работа охватывает основные вопросы в рамках поставленной научной задачи и отвечает требованию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана и методологической базы исследования, логики изложения материала, а также взаимосвязи сформулированных положений, выводов и рекомендаций.

Результаты диссертации соответствуют паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия, а именно, п. 1. Выделение и очистка новых соединений; п. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

На заседании 19 апреля 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Петровой Д. В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 8 докторов наук (по специальности 02.00.03 – Органическая химия), участвовавших в заседании, из 31 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 22, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Майзлиш Владимир Ефимович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Данилова Елена Адольфовна

19 апреля 2021 г.