

Отзыв официального оппонента  
на диссертационную работу Леушиной Евгении Андреевны  
«Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения,  
синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Хелатные комплексы переходных металлов обладают потенциально полезными свойствами и могут быть использованы для решения различных задач, в том числе весьма важных, например, создания полифункциональных материалов. Поэтому разработка путей синтеза новых хелатных лигандов на основе дипиррометенов и каталитических систем на их основе, описанная в диссертационной работе Леушиной Е.А., **актуальна и полезна.**

Общая характеристика работы

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы из 165 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 156 страницах печатного текста, проиллюстрированных рисунками и таблицами.

Во введении (стр. 3-5) обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цели исследования. Приведены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов. Выделен личный вклад автора в диссертационную работу. Приведены положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации и публикациях по теме диссертации.

В обзоре литературы (стр.6-45) автор анализирует известные методы получения асимметрично замещенных дипиррометенов и их свойства. Сначала обсуждаются способы синтеза асимметрично замещенных дипиррометенов из модифицированных пирролов, приводящие к получению асимметричных порфиринов, азакорролов и комплексов на их основе. Далее приводятся и анализируются литературные сведения о функционализации дипиррометенов и дипиррометанов по реакциям электрофильного замещения

(формилирование, сульфирование, аминирование, ацилирование). В особом разделе представлены литературные данные о продигозине и его производных. Здесь кроме общих подходов к синтезу этих соединений разбираются вопросы их биоактивности, что на взгляд рецензента не имеет отношения к диссертационной работе, поскольку в ней биологическая активность модифицированных дипиррометенов не изучалась. Далее в обзоре литературы уделено внимание немногочисленным примерам модификации дипирринов с помощью реакций нуклеофильного замещения, получению дипиррометенов методом деборилирования. Особое внимание уделено работам по введению атомов серы в дипиррометены и их предшественники. Завершает главу раздел, описывающий немногочисленные примеры использования обсуждаемых соединений в виде сенсоров на глутатион и ртуть.

Анализируя эту часть диссертации, можно констатировать, что автор имеет представление о современных достижениях науки в интересующей его области.

В разделе «Обсуждение результатов» (стр. 46-100) сначала подробно описан синтез и идентификация исходных соединений (*мезо*-арилдипиррометанов, 1,9-дихлор-5-арилдипирринов, ряда эфиров меркаптокарбоновых кислот, тиофен-2-тиола и 2,2'-дитиофен-5-тиола). Далее приводятся результаты исследования взаимодействия 1,9-дигалодипиррометенов с S- и N-нуклеофилами. Завершают раздел результаты конструирования и применения каталитической системы на основе новых лигандов для использования в гидроформилировании в реакторе с наномембраной.

В экспериментальной части (стр.101-141) сначала приведены методики и проборы, использованные в физико-химических методах анализа полученных в работе соединений, а также ссылка на программу для квантово-химических расчетов. Затем приводятся достаточно подробные прописи синтеза исходных дипиррометанов и дипиррометенов, метиловых эфиров меркаптокарбоновых кислот и тиолов. Далее приводятся общие методики проведения взаимодействия 1,9-дихлордипиррометенов с S- и N-нуклеофилами, включая описание полученных при этом соединений; синтез

тиатиенилсодержащих BODIPY; получение комплексов цинка и никеля с дипиррометенами. В завершении раздела приведено подробное постадийное описание синтеза *трис*-{5-(4-дифенилфосфинофенил)-дипиррината}Co(III), который был использован в гидроформилировании. После описания методики синтеза каждого соединения приводятся вполне убедительные доказательства их строения (ЭСП, ЯМР<sup>1</sup>H-, ЯМР<sup>13</sup>C-, ЯМР<sup>31</sup>P (для соответствующих фосфорсодержащих соединений) масс-спектры, иногда РСА), а также приводятся некоторые физические константы и описание внешнего вида. Знакомство с этим разделом диссертации позволяет считать полученные автором данные вполне **достоверными**, несмотря на отсутствие данных элементного анализа.

Выводы по работе (стр.142) представляются вполне **обоснованными**.

Цитированная литература (стр.143-156) оформлена однообразно.

Следует отметить, что опечатки и неудачные выражения в работе встречаются крайне редко, например, «более хорошая уходящая группа» (стр.44).

Среди результатов, имеющих несомненную **научную новизну и практическую значимость**, можно отметить, предложенную автором коллекцию модифицированных на периферии дипиррометенов, полученных по реакциям 1,9-дихлордипиррометенов с S- и N-нуклеофилами, а также ряд новых комплексов цинка и никеля с 1,9-дителиен-2-илтиапирринами и 1,9-ди-(2,2'-дителиен-5-ил)тиадипирринами. Это может служить **инновационной составляющей диссертационного исследования**, поскольку новые соединения могут быть использованы для иных исследований, например, для создания полифункциональных материалов. Заслуживает внимания предложенный автором подход к отделению гомогенного катализатора гидроформилирования от реакционной среды, основанный на использовании объемного лиганда, полученного на основе проведенных исследований, и реактора с наномембраной.

### **Замечания и вопросы по диссертации**

1. Хотелось бы видеть не только выводы, вытекающие из работы, но и перспективы ее развития.

2. При рассмотрении литературных данные о продигозине и его производных, кроме общих подходов к синтезу этих соединений разбираются вопросы их биоактивности, что на взгляд рецензента не имеет отношения к диссертационной работе, поскольку в ней биологическая активность модифицированных дипиррометенов не изучалась.
3. В экспериментальной части отсутствует методика гидроформилирования а также описание определения гидродинамического радиуса молекулы и коэффициента самодиффузии. Если размер 1,8 нм, то почему он не будет проходить через поры диаметром 2 нм? Насколько катализатор хорош по сравнению с лучшими?
4. Почему с бензиламином реакция не идет, а с нафтиламином – идет?
5. По оформлению: на рис. 38, 45 следовало бы отметить, какой спектр соответствует какому соединению, поскольку серая и черная линии в черно-белом варианте не различаются; стр.57: в табл.4 указать время реакции, К стр.55,56 нет условий проведения реакции в табл.2 и 3.

### **Общее заключение по работе**

Сделанные замечания не снижают общее хорошее впечатление о работе. Диссертация Леушиной Е.А. представляет собой **самостоятельное, логически завершенное** научное исследование, в котором решена задача создания эффективных методов синтеза замещенных дипиррометенов и комплексов на их основе, которая имеет **важное** значение для получения полифункциональных материалов с ценными фотофизическими и координационными свойствами.

Основные результаты работы опубликованы в 2 статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также доложены и обсуждены на конференциях разного уровня. Общее число публикаций – 9. Автореферат и приведенные в нем публикации в полной мере отражают существо диссертационной работы.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, диссертация «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного

замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем» удовлетворяет критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (п.9-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в последней редакции 2016 года), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия – п. 1 «Выделение и очистка соединений» и п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», а её автор, Леушина Евгения Андреевна, **заслуживает** присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия за вклад в изучение реакций модификации дипиррометенов.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры органической и физической химии  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Ивановский государственный университет», доктор  
химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, 02.00.13 –  
нефтехимия, профессор



Клюев Михаил Васильевич

Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное  
государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Ивановский государственный университет»

Почтовый адрес: 153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, 39

e-mail: [klyuev@inbox.ru](mailto:klyuev@inbox.ru)

раб.тел. (4932)37-01-57

22 мая 2017



Подпись Клюева М.В. заверяю:



проректор ИвГУ по НР и МО,  
проф. Сырбу С.А.

В диссертационный совет Д 501.001.97  
при Федеральном государственном  
бюджетном образовательном учреждении  
высшего образования «Московский  
государственный университет имени М.В.  
Ломоносова»  
от Клюева Михаила Васильевича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Леушиной Евгении Андреевны на тему: «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Клюев Михаил Васильевич, гражданин РФ
2. Ученая степень: доктор химических наук (02.00.03-органическая химия, 02.00.13 - нефтехимия)
3. Ученое звание: профессор
4. Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет», Биолого-химический факультет
5. Должность: профессор кафедры органической и физической химии
  
6. Адрес места работы:
7. 153025 , г. Иваново, ул. Ермака, д. 39; <http://ivanovo.ac.ru>
8. Тел.: 8(4932)37-01-57; e-mail: [klyuev@inbox.ru](mailto:klyuev@inbox.ru)
  
9. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
  1. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения (коллективная монография под ред. В.Ф.Разумова и М.В. Клюева), Иваново: Иван.гос.ун-т. 2015. 676 с. ISBN 978-5-7807-1121- 6; Тираж 500 экз. – Монография с рецензентом

2. Kalmykov P. A., Klyuev M. V. A study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and activated carbon. // Petrol. Chem. – 2016. – V. 56. – N<sup>o</sup>1. – P. 27-32..
3. Kuznetsov I. E., Susarova D. K., Inasaridze L. N., Klyuev M. V., Troshin P. A. Synthesis of statistical carbazole-fluorene-thiophene-benzothiadiazole copolymers and their investigation in organic solar cells. // Mendeleev Commun. – 2015. – V. 25. – N<sup>o</sup>4. – P. 277-279.
4. Motorina E. V., Lomova T. N., Troshin P. A., Klyuev M. V. Novel 2'-(pyridin-4-yl)-5'-(pyridin-2-yl)-1'-(pyridin-2-yl)methylpyrrolidinyl 60 fullerene-hydroxyoxo(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphinato) molybdenum(V) dyads. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. – V. 84. – N<sup>o</sup>5. – P. 946-952.
5. Lomova T. N., Motorina E. V., Klyuev M. V. New Donor-Acceptor Porphyrin-Fullerene Dyades. // Macroheterocycles. 2013. – V. 6. – N<sup>o</sup>4. – P. 327-333. 10.6060/mhc130644l.
6. Magdalinova, N.A., Pt-And Pd-containing nanodiamonds in hydrogenation and hydroamination reactions / Magdalinova, N.A., Klyuev, M.V., Vershinin, N.N., Efimov, O.N. // Kinetics and Catalysis. – 2012. – Vol. 53, No. 4. – P. 482-485.

Доктор химических наук, профессор

М.В. Клюев

Подпись М.В. Клюева заверяю  
Проректор ИВГУ по НР и МС профессор



Сырбу С.А.