

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
Санкт-Петербургского государственного университета

С.П. Туник



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» о диссертации Печниковой Надежды Леонидовны «Синтез мономеров на основе мезо-арилзамещенных порфиринов и их сополимеров с метилметакрилатом и акриламидом», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения и 02.00.03 – Органическая химия

Диссертация Печниковой Надежды Леонидовны посвящена разработке методов синтеза порфириновых мономеров и их сополимеров с метилметакрилатом и акриламидом. Работа выполнена в актуальной области исследования, связанной с

является наиболее надежным, так как позволяет получать устойчивые продукты без потери активного вещества в процессе эксплуатации. Вопрос разработки эффективных методов синтеза различных тетрапиррольных макрогетероциклов с активными функциональными группами с целью их дальнейшего закрепления на полимерах является одним из важнейших в химии порфиринов и высокомолекулярных соединений. С учётом вышеуказанного, **диссертационную работу**, представленную к защите Печниковой Н.Л., **следует признать актуальной.**

Целью диссертационной работы Печниковой Н.Л. является разработка методов направленного синтеза новых порфириновых мономеров для получения орго- и водорастворимых порфиринсодержащих полимеров на основе метилметакрилата и акриламида с различным содержанием порфирина в макромолекулярной цепи, а также исследовании закономерностей влияния структуры полученных порфиринполимеров на их физико-химические свойства и молекулярно-массовые характеристики.

Задачами исследования являются синтез синтонов для получения новых порфириновых мономеров; разработка методов синтеза порфириновых мономеров, содержащих на периферии молекулы винильную группу с различной удалённостью от макрокольца; квантово-химические расчёты синтезированных структур порфириновых мономеров; исследование взаимодействия порфириновых мономеров с радикальными инициаторами; синтез порфиринсодержащих полимеров на основе акриламида и метилметакрилата методом радикальной сополимеризации в растворе; изучение свойств полученных порфиринполимеров.

Для достижения цели и решения поставленных задач диссертантом были использованы современные методы исследования на сертифицированном оборудовании (^1H ЯМР, спектрофлуориметрия, масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, УФ- и ИК-спектроскопия, квантово-химические расчёты).

Достоверность результатов диссертационной работы Печниковой Н.Л. **не вызывает сомнений** и подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с помощью надежных методов исследования.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и заключения. Диссертационная работа изложена на 175 страницах и включает в себя 69 рисунков, 26 таблиц и приложение.

Литературный обзор состоит из 4 разделов, включающих обширный анализ не только классической литературы по данной тематике, но и публикаций за последние десять лет.

Соискателем рассмотрен широкий круг вопросов, охватывающий проблематику диссертационной работы. Литературный обзор логичен, разделы построены последовательно. Рассмотрены основные представители природных порфириполимеров, их роль и значение в природе. Описаны различные по структуре синтетические порфириновые мономеры для включения в полимерную матрицу. Автором предпринята попытка систематизировать имеющиеся на сегодняшний день методы синтеза порфириновых мономеров с различной функциональностью, показать их достоинства и недостатки. Отдельный раздел посвящён применению порфиринсодержащих полимерных материалов.

В экспериментальной части диссертационной работы представлены характеристики оборудования, на котором производились соответствующие измерения и анализы, а также характеристики используемых соединений.

В обсуждении автор подробно и логично описывает полученные результаты экспериментов, приводит доказательную базу идентификации синтезированных соединений. В соответствии с поставленной целью автором диссертационной работы синтезированы новые порфириновые мономеры с различной длиной спейсера, соединяющего тетрапиррольный фрагмент с винильной группой; подобраны условия реакции радикальной сополимеризации полученных порфириновых мономеров с акриламидом и метилметакрилатом; синтезированы новые различные по составу водо- и органорастворимые порфиринсодержащие полимеры, описаны их физико-химические и спектральные характеристики. В результате проведенного исследования выявлены особенности влияния структуры порфириновых сомономеров на основные характеристики синтезированных порфиринсодержащих полимеров с учетом варьирования условий проведения реакции. Обозначены перспективы применения синтезированных порфиринсодержащих полимеров как основы функциональных материалов.

Научная новизна работы определяется следующими результатами, полученными диссертантом:

– синтезированы новые порфириновые мономеры, а также порфиринсодержащие полимеры с использованием полученных тетрапиррольных макрогетероциклов. Показано, что увеличение длины мостика, связывающего тетрапиррольный макрогетероцикл с винильной группой, не приводит к повышению активности порфириновых сомономеров в реакции радикальной сополимеризации с акриламидом и метилметакрилатом по сравнению с аналогами, имеющими короткий спейсер;

– установлено, что наиболее активными сомономерами в реакции радикальной сополимеризации как акриламида, так и метилметакрилата являются акрилоилокси- и акриламидозамещенные порфирины.

Практическая значимость работы: получен ряд новых порфириновых мономеров и полимеров на их основе, которые могут быть использованы для создания новых уникальных гибридных материалов и в перспективе рекомендованы в качестве биологически и каталитически активных систем для различных окислительно-восстановительных процессов.

В целом диссертация Печниковой Н.Л. представляет собой объемную, грамотно написанную, логически построенную научно-квалификационную работу, в которой решена задача синтеза новых порфириновых мономеров, а также порфиринполимерных систем, представляющих интерес для различных областей науки, технологии и медицины.

По работе имеются следующие замечания:

1. В разделе «Экспериментальная часть» не приведены доказательства структуры синтезированных соединений, используемых для последующего получения порфириновых мономеров.

2. В разделе «Экспериментальная часть» в ряде формул вероятно допущена опечатка на стр. 57 (схема 2.5) и стр. 58 (схема 2.6), так как в структурах спейсеров для соединений 31–38, 55–70 потеряны атомы водорода при углероде.

3. В разделе «Экспериментальная часть» приведен синтез как *n*-, так и *m*-изомеров порфиринов, содержащих винильную группу. Однако не понятно, почему в реакции радикальной сополимеризации с акриламидом и метилметакрилатом используются только *n*-изомеры синтезированных порфиринов.

4. В разделе «Обсуждение результатов» автор при объяснении спектральных данных синтезированных порфиринполимеров пишет о наличии хлориноподобных структур в макромолекулярной цепи, однако не понятно, каким образом они образуются.

5. Автор для синтеза порфиринполимеров использует монозамещенные тетрапиррольные гетероциклические соединения. Интересно было бы сравнить, как влияет на процесс радикальной сополимеризации наличие объемистых заместителей на периферии макроцикла.

6. В тексте диссертации в разделе «Обсуждение результатов» имеется несоответствие экспериментальных данных, приведенных на стр. 129 и в таблице 3.18 на странице 127.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку и не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

Таким образом, диссертация Печниковой Н.Л. по представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Экспериментальные данные, полученные автором, достоверны, выполнены с использованием современного оборудования и прошли широкую апробацию в виде выступлений на научных конференциях различного уровня.

Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских лабораториях и организациях, выполняющих работу в области конструирования и исследования порфириносодержащих полимерных систем: Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН и др.

Автореферат в целом отражает содержание диссертационной работы. Основные результаты опубликованы в открытой печати, в том числе в 4 рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 16 тезисах докладов.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в пункте 2 – «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и пункте 9 – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники», и паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в пункте 1 – «Выделение и очистка новых соединений», пункте 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и пункте 7 – «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

В соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» диссертационная работа Печниковой Н.Л. удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и оценивается как научно-квалификационная работа, а ее автор, Печникова Надежда Леонидовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв составлен доктором химических наук, доцентом по специальности, профессором кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ Исламовой Региной Маратовной. Специальность: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв обсужден и утверждён на заседании кафедры физической органической химии от 20 октября 2015 г., протокол № 91.08/8-04-7.

Профессор с возложением обязанностей
заведующего кафедрой физической органической химии
Института химии СПбГУ
член-корр. РАН, д.х.н., проф.



В.Ю. Кукушкин

Сведения о ведущей организации:

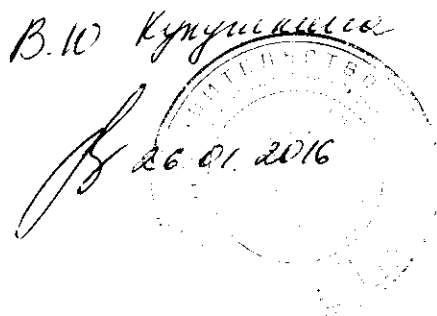
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Россия, 199 034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Тел.: +7 (812) 363-67-22, e-mail: dean@chem.spbu.ru. Сайт: <http://www.chem.spbu.ru/>

Кафедра физической органической химии Института химии СПбГУ,

тел.: +7 (812) 428-48-58, e-mail: r.islamova@spbu.ru

В.Ю. Кукушкин

26.01.2016