

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов



(подпись)

«20» ноября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Координационная химия»

Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» выполнена в Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук в должности инженера-исследователя с 2018 года по настоящее время, а так же в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника с 2019 года по настоящее время.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Волошин Ян Зигфридович, заведующий Лабораторией нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и Лабораторией алифатических борорганических соединений №127 ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Лимарева Ильи Павловича носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) и гибридных соединений на их основе, а также исследованию их физико-химических свойств, установлению их состава и строения. Клеточные комплексы

металлов (клатрохелаты) являются перспективными элементами молекулярных и супрамолекулярных устройств и систем, включая высокоэффективные и высокоселективные катализаторы ряда практически важных фотохимических и редокс-процессов, компоненты иницирующих систем для полимеризации, биологически активные соединения, медиаторы переноса электрона, высокочувствительные аналитические реагенты, катион- и анион-рецепторы, мономолекулярные магниты и молекулярные магнитные материалы на их основе, а также парамагнитные зонды для МРТ-диагностики и структурной биологии. Наличие реакционноспособных групп или заместителей в их инкапсулирующих макрополициклических лигандах позволяет проводить постсинтетическую апикальную или рёберную функционализацию молекул клатрохелатов, что, в частности, открывает возможности реализовать их супрамолекулярные взаимодействия типа «хозяин – гость» с заданными биологическими мишенями, а также эффективно иммобилизовать их на поверхность углеродных и оксидных материалов различных типов. В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных источников по вопросам синтеза, структурной информации, физико-химическим свойствам, а также методам функционализации клатрохелатов различных металлов.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза целевых клатрохелатных комплексов. Разработанные методики позволили впервые получить ряд новых функционализированных клатрохелатов железа и кобальта(II) с векторными апикальными и рёберными заместителями. Использование высокоточных методов анализа позволило изучить электронную структуру, состав и строение полученных клеточных комплексов.

В диссертации Лимарева И.П. «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии: Так, был получен ряд новых гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными и полиароматическими группами, а также полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных. Полученные фенантренилсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II) являются перспективными соединениями для их иммобилизации на поверхность практически важных углеродных материалов (активированный уголь, восстановленный оксид графена и углеродная бумага). Кроме того, установлено, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2H^+/H_2$ в их гомогенных растворах.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертантом выполнен анализ научной литературы по теме исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы, проведён основной объём экспериментальных синтетических и спектральных исследований, осуществлена обработка и интерпретация полученных результатов, проведены спектрофотометрические измерения методом ЭСП.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих

методов химического, структурного и спектрального анализа. Достоверность информации о составе и строении полученных в ходе выполнения работы клеточных комплексов металлов подтверждена многократными воспроизводимыми экспериментами с использованием современных аналитических, физических и физико-химических методов исследований – элементного анализа, мультитядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, а также монокристалльного РСА (в том числе, с использованием синхротронных экспериментов). По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 5 статей в зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, а также тезисы 12 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы, ценность научных работ соискателя.

Автором были впервые получены следующие научные результаты, свидетельствующие о вкладе в развитие современной неорганической и координационной химии:

- получены новые трис- α -диоксиматные клатрохелаты железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях и изучена их реакционная способность;
- разработаны новые методы и методики направленного синтеза рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами;
- разработаны методы и методики синтеза гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II);
- с использованием современных физических и физико-химических методов исследования (включая РСА), установлены состав и структура полученных новых клеточных комплексов железа и кобальта(II)
- осуществлена иммобилизация полученных фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) на поверхность различных углеродных материалов (активированный уголь, восстановленный оксид графена, углеродная бумага). Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВА) установлено, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2H^+/H_2$.

Теоретическая значимость обусловлена разработкой новых методов и методик направленного синтеза рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) и кобальта(II) с терминальными карборанильными и полиароматическими группами, а также обнаружением и оптимизацией ряда закономерностей протекания реакций нуклеофильного замещения в клатрохелатах от таких параметров системы, как температура реакции и мольное соотношение нуклеофильный агент – клатрохелатный предшественник. В частности, высокую значимость представляет установление зависимостей выхода реакции от вышеуказанных параметров, а также выбора растворителя.

Практическая значимость состоит в получении ряда функционализированных гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II), таковых с апикальными векторными заместителями и фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II), а также осуществлении иммобилизации последних на поверхность различных углеродных материалов (АУ, ВОГ, УБ). Методами циклической вольтамперометрии и

дифференциально-импульсной вольтамперометрии установлено, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода, что может быть использовано в дальнейшей разработке реальных электрокаталитических систем на основе этих иммобилизованных комплексных соединений.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке стратегий синтеза и конкретных методик получения клатрохелатных платформ с функционализирующими реакционноспособными, векторными или донорными терминальными группами с использованием широкого круга методов получения и постсинтетической модификации таких молекул, что позволяет реализовать их апикальную и реберную функционализацию с использованием классических реакций (элементо)органической химии, таких как электрофильное, нуклеофильное, металл-промотируемое и свободнорадикальное замещение, C–C кросс-сочетание, а также реакций переметаллирования и макробициклизации, темплатной и иминной конденсации. Эти реакции могут быть использованы для направленного («умного») молекулярного дизайна соединений этого типа и их гибридных производных, таких как карборанилоклатрохелаты, с заданными составом и физико-химическими свойствами (прежде всего, комплексов с инкапсулированными ионами железа и кобальта(II)).

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Лимарева Ильи Павловича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль наук – химические) в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные научные результаты диссертации представлены в 5 статьях в зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 12 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. G.E. Zelinskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, I.P. Limarev, A.A. Pavlov, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Iron(II) clathrochelate with terminal triple C≡C bond and its carboranoclathrochelate derivative with a flexible linker between the polyhedral cages: synthesis and X-Ray structure. // Chem. Select, 2019, 4, 11572–11577. DOI: 10.1002/slct.201902888
2. G.E. Zelinskii, I.P. Limarev, A.V. Vologzhanina, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, A.S. Chuprin, M.A. Vershinin, S.V. Dudkin, Y.Z. Voloshin. Synthesis and structure of the bis- and tris-polyhedral hybrid carboranoclathrochelates with functionalizing biorelevant substituents – the derivatives of propargylamine iron(II)

- clathrochelates with terminal triple C≡C bond(s). // *Molecules*, 2021, 26, 3635. DOI: 10.3390/molecules26123635
3. I.P. Limarev, G.E. Zelinskii, D.O. Mosov, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Multistep synthesis, reactivity and X-ray structure of the anisole-terminated iron(II) polyhalogenoclathrochelates and their monoribbed-functionalized macrobicyclic derivatives. // *Trans. Met. Chem.*, 2022, 47, 321 – 331. DOI: 10.1007/s11243-022-00515-6
 4. I.P. Limarev, G.E. Zelinskii, S.A. Belova, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Monoribbed-functionalized macrobicyclic iron(II) complexes decorated with terminal reactive and vector groups: synthetic strategy, chemical transformations and structural characterization. // *Chin. J. Chem.*, 2022, 40, 2089 – 2105. DOI: 10.1002/cjoc.202200191
 5. I.P. Limarev, S.A. Belova, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, Y.N. Budnikova, V.V. Khrizanforova, G.K. Sterligov, S.A. Grigoriev, S.Yu. Kottsov, M.A. Teplonogova, V.K. Ivanov, A.G. Dedov, Y.Z. Voloshin. In a search of the single-atom electrocatalysts for hydrogen production: the first sulfur-free mono- and diphenanthrenyl-terminated iron and cobalt(II) clathrochelates versus their thioanalogs. // *Proc. Saf. Env. Protec.*, 2024, 192, 285 – 299. DOI: 10.1016/j.psep.2024.10.030

Тезисы докладов:

1. Зелинский Г.Е., Лимарев И.П., Лебедь Е.Г., Вологжанина А.В., Волошин Я.З. Получение рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматных клатрохелатов железа(II) нуклеофильным замещением с низкоактивными терминально-функционализированными аминами – потенциальных биологических эффекторов, их структура и свойства. // Тезисы докладов IX Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. Россия, Москва, 2018, С. 99 – 101
2. Зелинский Г.Е., Лимарев И.П., Белов А.С., Павлов А.А., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез функционализированных гибридных аминокарборансодержащих клатрохелатов железа(II) и их морфолино- и диэтиламинсодержащих предшественников. // Тезисы докладов X конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2020, С. 272.
3. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Павлов А.А., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез, пространственное строение и свойства макробициклических клатрохелатов железа(II) с карборанилсодержащими рёберными заместителями. // Тезисы докладов X конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2020, С. 276.
4. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Вологжанина А.В., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Волошин Я.З. Синтез и структура полиэдрических гибридных карборанклатрохелатов железа (II) с функционализирующими биорелевантными заместителями. // Тезисы докладов VIII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Россия, Туапсе, 2020, С. 70.
5. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. «Молекулярная индустрия» клеточных комплексов металлов для биотестирования: Синтез и структура апикально-функционализированных моно-, ди- и трехреберно-замещенных производных гексахлороклатрохелатов железа(II) с S₂- и O₂-алициклическим(-и) реберным(-и) фрагментом(-ами). // Тезисы докладов

- VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Россия, Туапсе, 2021, С. 90.
6. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез и структурная характеристика новых реакционноспособных монорёберно-функционализированных тетрахлороклатрохелатов железа(II) – производных алифатических и ароматических O₂- и S₂-динуклеофилов. // Тезисы докладов XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Россия, Туапсе, 2021, С. 404-405.
 7. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Селективная монорёберная функционализация гексахлороклатрохелатов железа(II) под действием O₂- и S₂-динуклеофилов. // Тезисы докладов XI конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2021, С. 90.
 8. Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Волошин Я.З. Синтез и дальнейшая рёберная функционализация анизол-содержащего гексахлороклатрохелата железа(II) под действием S-, S₂-алифатических и O₂-ароматических нуклеофилов. // Тезисы докладов IX Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Россия, Туапсе, 2020, С. 57.
 9. Мосов Д.О., Лимарев И.П., Зелинский Г.Е., Волошин Я.З. Синтез и структура 4-метоксифенилборатных рёберно-функционализированных ди- и тетрачлороклатрохелатов железа(II) – производных алифатических S- и ароматических O-нуклеофилов. // Тезисы докладов III научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений». Россия, Казань, 2022, С. 147.
 10. Мосов Д.О., Лимарев И.П., Волошин Я.З. Многостадийный синтез ряда рёберно-функционализированных клатрохелатов железа(II) с апикальными биорелевантными анизольными фрагментами. // Тезисы докладов X Молодёжной конференции ИОХ РАН. Россия, Москва, 2023, С. 48.
 11. Лимарев И.П., Теплоногова М.А., Котцов С.Ю. Моно- и дифенантренилсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II), образующие устойчивые супрамолекулярные ассоциаты на поверхности углеродных материалов как моноатомные электрокатализаторы для получения молекулярного водорода. // Тезисы докладов X Международного симпозиума «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур». Россия, Казань, 2024, С. 54.
 12. Лимарев И.П., Теплоногова М.А., Котцов С.Ю. Синтез моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) – перспективных электрокатализаторов реакции выделения водорода 2H⁺/H₂, их строение и физическая адсорбция на практически важные углеродные материалы. // Тезисы докладов XIV конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2024, С. 190.

Таким образом, диссертация Лимарева Ильи Павловича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решены важные задачи для неорганической химии – получен ряд полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных, а также новых гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа и кобальта(II) с терминальными карборанильными и полиароматическими группами. Благодаря стабильности их электрохимически-генерируемых форм, эти соединения способны

выступать перспективными электро(пре)катализаторами в реакциях выделения водорода.

Диссертационная работа Лимарева Ильи Павловича «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата/доктора наук.

По результатам заседания секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Координационная химия» по диссертации Лимарева Ильи Павловича «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
2. Рекомендовать диссертацию «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» к защите по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91.
3. Назначить в качестве научного руководителя д.х.н., проф. Волошина Яна Зигфридовича (ФГБУН ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и ФГБУН ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) с его письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):
 - д.х.н., проф. Буслаеву Татьяну Максимовну, профессор Кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет",
 - д.х.н., проф. Ковальчукову Ольгу Владимировну, профессор Кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы.
5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН 20 ноября 2024 г. (протокол № 9). Присутствовало на заседании 24 человека, в том числе: членов секции «Координационная химия» - 9, докторов химических наук - 10, кандидатов химических наук - 7.

Результаты голосования: «за» - 9 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН



Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Учёного совет ИОНХ РАН, кандидат химических наук



Николаевский С.А.