

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Лимарева Ильи Павловича

«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НАПРАВЛЕННАЯ РЕБЕРНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА(II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ N-, S-, O-СОДЕРЖАЩИХ МОНО- ИЛИ ДИНУКЛЕОФИЛОВ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа И.П. Лимарева посвящена разработке методов получения новых клеточных комплексов металлов (клатрохелатов) и исследованию их физико-химических свойств. Такие клеточные структуры представляют собой макрополициклические координационные соединения, состоящие из центрального иона металла, инкапсулированного в объемной трёхмерной полости лиганда, в составе которого донорные атомы координированы к этому иону, и обладающие рядом уникальных термодинамических, химических и физико-химических характеристик. Широкий круг методов получения и постсинтетической модификации таких трёхмерных молекул позволяет реализовать их апикальную и реберную функционализацию с использованием классических реакций (элементо)органической химии, включая электрофильное, нуклеофильное, металл-прототируемое и свободно радикальное замещение, C–C кросс-сочетание и др. Эти реакции могут быть использованы для направленного дизайна соединений данного типа с заданными физико-химическими характеристиками, в том числе каталитической активности. Разработка стратегий синтеза таких металл-центрированных 3D-молекулярных платформ с периферийными реакционноспособными группами, несомненно, является актуальной задачей.

В ходе выполнения диссертационной работы были получены новые трис- α -диоксиматные клатрохелаты железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях, для которых изучена их реакционная способность, а также разработаны новые методы направленного синтеза реберно функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами для дальнейшей эффективной иммобилизации на поверхность углеродных материалов.

Особый интерес вызывает обнаруженная диссертантом электрокаталитическая активность полученных серо- и азотсодержащие клатрохелатов металлов(II) в реакции выделения водорода $2H^+/H_2$ в их гомогенных условиях. В связи с этим в автореферате, на мой взгляд, а также в докладе можно было бы уделить больше внимания такой интересной характеристике соединений, которая, несомненно, представляет практическую значимость. Возможно, на данном этапе работы заявлять о том, что полученные соединения «являются электрокатализаторами реакции выделения водорода», как об этом говорится в выводах, не вполне корректно, пока не приведены численные характеристики каталитической активности, а также сравнение с уже описанными катализаторами данной реакции.

По существу работы замечаний нет. Имеются некоторые опечатки, например, на стр. 9 написано «клеточные комплексы вступал» вместо «вступали». Также на стр. 13 на схеме 4 не хватает условного обозначения (названия) центрального комплекса, для которого, по всей видимости, затем приводится электронный спектр поглощения на рис. 4 (красная линия, $\text{FeBd}_2(\text{HClGm})(\text{BF})_2$) на той же странице. Отсутствие такого названия на схеме 4 и(или) формулы соединения $\text{FeBd}_2(\text{HClGm})(\text{BF})_2$ на рис. 4 затрудняет восприятие текста.

Достоверность представленных в работе научных результатов не вызывает сомнений и подтверждается тем, что исследование проведено с использованием современных инструментальных физических и физико-химических методов, включая ЯМР, MALDI-TOF, PCA и др.

В целом, по объёму и научному уровню, актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов представленная работа, несомненно, отвечает требованиям, изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., а её автор, Лимарев Илья Павлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4

Телефон: +79080399199

Адрес электронной почты: dpolivanovskaya@mail.ru

Научный сотрудник

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук,

Кандидат химических наук

14 марта 2025 г.

/Дарья Андреевна Поливановская

Подпись Поливановской Д.А. заверено.
зав. анал. Емельянов А.А.

