

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе Лимарева Ильи Павловича

на тему «СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НАПРАВЛЕННАЯ РЁБЕРНАЯ

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 (химические науки)

В последние годы клатрохелаты – клеточные комплексы с ионом металла, инкапсулированным в трехмерной полости макрополициклического лиганда и, в значительной мере, изолированным от влияния внешних факторов, вызывают интерес широкого круга ученых и специалистов. Интерес, обусловленный необычными химическими, физико-химическими и физическими свойствами этого класса соединений, синтетической доступностью клатрохелатов и их высокой термодинамической и кинетической устойчивостью. Клатрохелаты могут найти применение в качестве медиаторов переноса электрона в электрохимических сенсорах, компонентов иницирующих систем для радикальной полимеризации олефинов, электрокатализаторов получения водорода, а также транскрипционных ингибиторов систем с ферментами, цитотоксическими и/или антифибриллогенными агентами. В частности, большой интерес, с точки зрения перспектив практического использования клеточных комплексов металлов, представляет синтез клатрохелатов содержащих различные функционализирующие реакционноспособные заместители в сшивающих фрагментах, которые позволяют осуществить дальнейшие

реакции присоединения и полимеризации, ковалентные и супрамолекулярные взаимодействия с биологическими мишенями, а также их иммобилизацию на подложки (субстраты) различных типов. Отдельный интерес представляет синтез клатрохелатных лигандов с терминальными донорными группами как потенциальных предшественников (макрополициклических лигандных синтонов) полиядерных и многоцентровых соединений, координационных полимеров и клеток, элементов молекулярной электроники.

К настоящему времени в химии клатрохелатов металлов используются различные синтетические подходы, в том числе, хорошо известные из классической органической и элементоорганической химии, позволяющие за счет модификации макрополициклических лигандов и введения функционализирующих заместителей в апикальные и хелатирующие фрагменты инкапсулирующего лиганда получать комплексы с заданными структурой, свойствами и реакционной способностью. Это позволяет утверждать, что диссертационная работа И.П. Лимарева, посвященная разработке стратегий синтеза и синтезу рёберно-функционализированных клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) и их гибридных производных с заданными реакционной способностью и физико-химическими характеристиками выполнена на **актуальную** тему.

Научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость и ценность заключается в том, что диссертанту удалось получить и изучить реакционную способность не известных к данному моменту трис- α -диоксиматных клатрохелатов железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях; разработать методики направленного синтеза рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, методики синтеза

полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями, а также гибридных карборанилклатрохелатов железа(II); с использованием современных физических и физико-химических методов исследований установить состав и структуру полученных клеточных комплексов железа(II) и кобальта(II); показать, что они являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

Достоверность представленных результатов и обоснованность научных положений и выводов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью различных независимых современных, взаимодополняющих друг друга физико-химических методов, а также с данными других исследователей.

Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, состоящего из пяти подразделов, главы «Обсуждение результатов», содержащей три подраздела, экспериментальной части, в которой перечислены используемые методы исследования, перечень исходных реагентов, а также методики синтеза комплексов, выводов (они приведены на стр. 119, но в оглавлении не указаны) и списка литературы (79 наименований), включает 31 схему, 28 рисунков и 5 таблиц. Список сокращений, к сожалению, отсутствует.

Во введении диссертантом обоснована актуальность диссертационного исследования, определены цель и задачи исследования, описаны новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, представлена информация об апробации работы и дано описание ее структуры.

Первая глава посвящена обобщению литературных данных по теме работы: о реакциях темплатной конденсации и нуклеофильного замещения клатрохелатов различных переходных металлов; о

получении и свойствах гибридов клатрохелатных *трис- α -диоксиматов* $3d$ -металлов с полиэдрическими бороводородами и функционализированных клеточных комплексов с различными *S*-, *N*-, *O*-содержащими ароматическими и алифатическими заместителями. Отмечена их реакционная способность, спектральные и электрохимические характеристики клатрохелатов подобного типа. Однако выводов по литературному обзору, которые должны позволить автору сформулировать конкретные задачи исследования, вытекающие из обобщения и анализа литературы – эти задачи следует решить для достижения поставленной цели – нет.

Во второй – важнейшей для понимания всей диссертации главе – суммированы и обсуждены все полученные результаты. Здесь описана общая стратегия синтеза гибридных карборанилклатрохелатов железа(II), азот- и серосодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, а также полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных макробициклических производных. Остановимся на главном.

Прежде всего получены соединения – предшественники, содержащие один, два или шесть атомов хлора. Далее на ионе $3d$ -металла как на матрице осуществлены реакции темплатной конденсации, позволившие получить рёберные хелатирующие α -диоксиматные лигандные синтоны, связанные между собой различными «сшивающими» агентами – кислотами Льюиса, в качестве которых выступали в том числе различные функционализированные бороновые кислоты или эфират трёхфтористого бора. Затем полученные моно-, ди- и гексахлороклатрохелатные предшественники претерпевали реакции их рёберной функционализации под действием различных нуклеофильных агентов, приводящих к образованию гибридных систем,

содержащих линкерный алифатический или ароматический фрагмент, либо клатрохелатов с одним или несколькими новыми циклическими рёберными фрагментами, содержащими атомы азота, кислорода или серы.

Осуществлен синтез, установлена структура и изучены спектральные характеристики гибридных карборанилклатрохелатов железа(II). Показано, что инкапсулированный ион железа(II) в структуре пропаргиламинсодержащего комплекса и его производных находится в центре его FeN_6 -координационного полиэдра, имеющего геометрию, промежуточную между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$).

Получены и идентифицированы азот – и серосодержащие клатрохелаты железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами. Установлено, что их монокристаллы содержат разное количество молекул растворителя, из которого они получены. Выявлена электрокаталитическая активность полученных моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) в реакции выделения водорода $2H^+/H_2$ в растворах. Как источник протонов автор использовал протонированную форму ДМФА.

С использованием темплатной конденсации трёх дихлороглиоксиматных хелатирующих синтонов с двумя молекулами 4-метоксифенилбороновой кислоты как сшивающего агента на ионе железа(II) как матрице выделен реакционноспособный гексахлороклатрохелат $Fe(Cl_2Gm)_3(B4-C_6H_4OCH_3)_2$ с терминальными функционализирующими группами. Несмотря на наличие различных рёберных заместителей при квазиароматическом *трис- α* -диоксиматном остове, клатрохелатные молекулы содержат FeN_6 -координационные полиэдры инкапсулированного иона железа(II). Молекулы комплексов железа(II) подобного типа в кристаллах участвуют в межмолекулярных стэкинг-взаимодействиях.

Перечисленные результаты обоснованы совокупностью современных методов исследования. Полученные результаты являются решением ряда актуальных задач для соответствующих областей неорганической и координационной химии.

В экспериментальной части (глава 3) перечислены методы исследования, позволившие получить корректные достоверные результаты в рамках темы выполненной диссертации и сформулировать в дальнейшем выводы по работе; затем – исходные вещества и, наконец, методики синтеза клатрохелатов.

В заключении диссертации сформулированы выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Несмотря на высокую оценку красивой синтетической диссертационной работы Ильи Павловича Лимарева, дополнительно к ранее указанным замечаниям, не могу не сформулировать дополнительно ряд вопросов и пожеланий:

1. Безусловно, понимая, что диссертационная работа И.П. Лимарева является логическим продолжением и развитием фундаментальных исследований по синтезу клеточных комплексов металлов, проводимых научной школой профессора Я.З. Волошина, а также учитывая, что любая диссертация есть законченное научно-квалификационное исследование, хотела бы тем не менее увидеть в ней или хотя бы услышать на защите обоснование выбора диамагнитного Fe(II) с d^6 -конфигурацией и парамагнитного Co(II) с d^7 -конфигурацией в качестве инкапсулированных ионов металлов.
2. В обосновании актуальности выбранной темы автор указывает, что донорный атом серы в терминальных (поли)ароматических заместителях, связанных с макробициклическим остовом, приведет к падению потенциальной каталитической активности

синтезируемых соединений, что, по его мнению, характерно – цитирую – «для металлов платиновой группы (в частности, рутения)». Стоит заметить, что сера вообще является каталитическим ядом – безотносительно рутения, более того, далее автор активно использует серосодержащие моно- и динуклеофилы для направленной функционализации клатрохелатных комплексов.

3. Диссертантом получено несколько десятков (34) функционализированных клатрохелатов $3d$ -металлов, но методики их синтеза приведены в главе 3.3 бессистемно: их нужно было классифицировать в соответствии с предложенными стратегиями синтеза либо выбрать какую-то иную систему изложения. Кроме того, отсутствуют такие их характеристики, как внешний вид, цвет, растворимость, термическая устойчивость, а это важно для последующих практических приложений. Методика получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа отсутствует. Если говорить о практическом использовании комплексов (в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$), то стоит обратить внимание, что выход в реакциях синтеза в большинстве случаев далек от количественного.
4. Раздела, связанного с изучением каталитической активности серо- и азотсодержащих клатрохелатов металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$, как такового нет. В целом меня трудно убедить, что катализаторы реакции получения водорода могут быть более эффективны, чем платиновые. Но!! на самом деле это отдельная очень важная тема, напрямую связанная с водородной энергетикой, с проблемой хранения и транспортировки водорода. Кстати, а как удалось получить данные по Co(II) , который легко окисляется до

Co(III)? Не ясно вообще, как получали катализаторы, каким образом осуществлялась иммобилизация комплексов на поверхность углеродных материалов, каких материалов.

5. По-видимому, установлению электронной структуры комплексов была призвана служить электронная спектроскопия. Подчеркну, что отнесении полос в спектрах – собственно расчеты не проводились – все-таки надо давать ссылку на литературный источник.
6. Несмотря на то, что диссертационная работа в целом тщательно оформлена, она содержит отдельные, преимущественно синтаксические ошибки, пропущенные буквы (стр. 30), а также несогласования слов в причастных оборотах. В отдельных предложениях (например, на стр. 9–11) слово «это» и как местоимение, и как частица встречается четыре-пять раз. При описании методик синтеза попадаются неудачные выражения, типа «раствор осаждали 5%-ной HCl» (стр. 98), «гомогенный раствор» (стр. 22 автореферата) и др. В соответствии с современной номенклатурой правильнее говорить «**карборанилклатрохелатов**» а не карборанилоклатрохелатов.

Замечу, что высказанные замечания не затрагивают основные положения диссертации и выводы, сделанные соискателем.

Основное содержание диссертационной работы представлено и апробировано на 12 российских и международных конференциях и опубликовано в 5 статьях в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах Scopus и Web of Science. И публикации, и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Подытоживая все вышеизложенное, считаю, что диссертационное исследование Лимарева И.П. «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под

действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решён ряд актуальных задач современной неорганической химии. По своей актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов представленная диссертация полностью соответствует 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 ее автор, Лимарев Илья Павлович, **заслуживает присуждения** ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук (1.4.1. – неорганическая химия), профессор (2.6.8. – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов), профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА–Российский технологический университет»

Буслаева Татьяна Максимовна

«04» марта 2025 г.

119451, г. Москва, пр. Вернадского, 78

тел. +7(926)204-9827

e-mail: buslaevatm@mail.ru

Подпись Буслаевой Т.М.

заверяю:

Заместитель первого проректора, доц.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Лимарева Ильи Павловича на тему:
«Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием *N*-, *S*-, *O*-содержащих моно- или динуклеофилов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки)

Фамилия, имя, отчество оппонента	Буслаева Татьяна Максимовна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация.	1.4.1 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА–Российский технологический университет»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Профессор, кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Почтовый индекс, адрес	119451, г. Москва, пр. Вернадского, 78
Телефон	+7(926)204-9837
Адрес электронной почты	buslaevatm@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет (не более 15 публикаций)	1. Panina Natalia S., Klyukin Ilya N., Fischer Andrei I., Buslaeva Tatyana M. , Zhizhin Konstantin Yu. Quantum-chemical study of Pt ₃ Cr bimetallic clusters as catalysts for the hydrogenation process. <i>Intern.J.of Hydrogen Energy</i> , 2025, 105 . P. 267 – 277. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.189 2. Buslaeva T.M. Application of nitrogen- and sulphur containing chemically modified silicas for selective sorption of palladium / T.M. Buslaeva, E.V. Volchkova, I.V. Boryagina // <i>Tsvetnye Metally</i> . 2024. N1. P. 24-32. https://doi.org/10.17580/tsm.2024.01.03 3. Panina, N.S. Revealing the Minimum Energy Pathways for Formamide Hydrogenation Reactions in the Presence of Platinum and Platinum–Vanadium Clusters: A Quantum Chemical DFT/Nudged Elastic Band Study / N.S. Panina, I.N. Klyukin, T.M. Buslaeva , A.I. Fischer // <i>Inorganics</i> . – 2023. – V. 11. –

	<p>№10.–P.384-405., https://doi.org/10.3390/inorganics11100384</p> <p>4. Panina, N.S., Buslaeva T.M., Fischer A.I. Activation of H₂ Molecules on Platinum and Platinum–Vanadium Clusters: DFT Quantum Chemical Modeling / N.S. Panina, // <i>Kinet. Catal.</i> – 2023. – V. 64. – № 5. – P. 588 – 602. https://doi.org/10.31857/S0453881123050076</p> <p>5. Buslaeva, T.M. Complexation during Sorption of Palladium(II) Ions by Chemically Modified Silica / T.M. Buslaeva, G.V. Ehrlich, E.V. Volchkova, P.G. Mingalev, N.S. Panina // <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> – 2022. – V. 67. – № 8. – P. 1191 – 1202. https://doi.org/10.31857/10.31857/S0044457X22080050</p> <p>6. Buslaeva, T.M. Sorption of rhodium(III) chloride complexes by silica chemically modified with γ-aminopropyltriethoxysilane groups / T.M. Buslaeva, E.V. Volchkova, I.V. Boryagina // <i>Tsvetnye Metally.</i> – 2022. – № 6. – P. 37 – 44. https://doi.org/10.17580/tsm.2022.06.04.</p> <p>7. Bodnar', N.M. Sorption of Iridium Complexes with Supported Ionic Liquids / N.M. Bodnar', T.M. Buslaeva, G.V. Erlich, T.A. Maryutina, E.V. Kopylova, P.G. Mingalev // <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> – 2021. – V. 66. – № 4. – P. 586 – 593. http://doi.org/10.1134/S0036023621040045</p> <p>8. Fesik, E.V. Solid-Phase Reaction of Tetraammineplatinum(II) Chloride with Ammonium Heptamolybdate / E.V. Fesik, T.M. Buslaeva, T.I. Melnikova, L.S. Tarasova // <i>Russ. J. Gen. Chem.</i> – 2020. – V. 90. – P. 1020 – 1024. https://doi.org/10.1134/S1070363220060134</p>
--	---

04.03.2025

Буслаева Татьяна Максимовна

Доктор химических наук, профессор (специальность – 1.4.1 – Неорганическая химия), профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА–Российский технологический университет»



119451, г. Москва, пр. Вернадского, 78

Контактный телефон +7(926)204-9837, e-mail: buslaevata@mirfa.ru

Согласен(а) на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.

Подпись Буслаевой Т.М. заверяю:

Зам. первого проректора РТУ МИРЭА, доц.



Ю.А. Ефимова