

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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.

### **Актуальность работы.**

Координационные клетки или так называемые клатрохелатные соединения представляют собой полые супрамолекулярные дискретные структуры гибридной природы, которые образуются в результате взаимодействия органических лигандов, содержащих как минимум два координационных центра, с катионами металлов или металлокомплексов, которые имеют свободные места в координационной сфере. В настоящее время они находят разнообразное практическое применение в качестве фотосенсибилизаторов, биологических флуоресцентных зондов, активных сред лазеров, фоторезисторов, элементов солнечных батарей, высокоэффективных и высокоселективных катализаторов, а также в медицине в качестве противоопухолевых агентов, парамагнитных зондов для МРТ-диагностики и др. Постсинтетическая апикальная или реберная функционализация молекул клатрохелатов с участием реакционноспособных групп или заместителей в их инкапсулирующих макрополициклических лигандах путем классических реакций (элемент)органической химии 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.

С этой точки зрения диссертационная работа Лимарева Ильи Павловича, посвященная разработке стратегий синтеза и конкретных методик получения металл-центрированных 3D-молекулярных платформ с функционализирующими реакционноспособными векторными или донорными терминальными группами, несомненно, является **актуальной задачей** современной координационной и супрамолекулярной химии.

### **Структура работы и основные результаты.**

Диссертационная работа Лимарева Ильи Павловича представляет собой комплексное исследование, включающее разработку методов постсинтетической реберной функционализации реакционноспособных хлороклатрохелатных предшественников, стратегий направленного синтеза и методик получения гибридных реберно-функционализованных клатрохелатов кобальта(II) и железа(II), а также определение состава, установление пространственной и электронной структуры и реакционной

способности полученных новых клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) и политопных соединений на их основе. Диссертация изложена на 130 страницах и построена традиционным способом – состоит из введения (5 стр.), литературного обзора (30 стр.), обсуждения результатов (58 стр.), экспериментальной части (26 стр.), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 79 наименований, 40% из которых представляют литературные источники, изданные в последние 10 лет.

Во **Введении** диссертант обосновывает актуальность поставленной в диссертации задачи исследования, на основании анализа степени разработанности темы исследования формулирует цель работы и задачи исследования, научную новизну, практическую и теоретическую значимость работы, формулирует личный вклад автора и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава диссертации** посвящена литературному обзору. Он содержит сведения о реакциях темплатной конденсации и нуклеофильного замещения клатрохелатов различных переходных металлов, приводятся теоретические и экспериментальные данные о их реакционной способности и спектральные и электрохимические характеристики известных клатрохелатов подобного типа. Материал обзора структурирован, грамотно изложен, содержит положения, подчеркивающие необходимость проведения запланированных исследований.

**Глава «Обсуждение результатов»** включает три раздела, посвященные синтезу, изучению структуры и спектральных характеристик гибридных карбораноклатрохелатов железа(II), азот- и серусодержащих производных клатрохелатов железа и кобальта(II) с концевыми полиароматическими группами и полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их реберно-функционализированных макробициклических производных. Анализ полученных автором результатов позволяет сформулировать положения, определяющие **значительную научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы:**

- выделены и охарактеризованы совокупностью методов новые трис- $\alpha$ -диоксиматные клатрохелаты железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях;

- разработаны новые методы и методики направленного синтеза по которым выделено 41 соединение – реберно-функционализированные трис- $\alpha$ -диоксиматы железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, а также гибридные карборанилоклатрохелаты железа(II), 34 из которых получены впервые;

- методом рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры 15 полученных новых клеточных комплексов железа и кобальта(II);

- показано, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ .

**Глава «Экспериментальная часть»** состоит из разделов, в которых описаны используемые материалы, приведены методики синтеза и характеристики получаемых продуктов и описание основных методов исследования и используемого оборудования.

**Степень обоснованности научных положений достоверность** полученных результатов и выводов, сделанных на их основе, обусловлена выполнением исследования на высоком экспериментальном уровне с привлечением современного оборудования и комплекса взаимодополняющих друг друга физико-химических методов анализа (элементного анализа, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, а также монокристалльного РСА (в том числе, с использованием синхротронных экспериментов), грамотной обработкой полученных данных.

Анализ текста диссертации показал, что все поставленные перед соискателем задачи успешно выполнены. Основное содержание работы отражено в автореферате и 17 опубликованных работах, в числе которых 5 научных статей в рецензируемых журналах и изданиях, входящих в Перечень, рекомендованный ВАК РФ, и цитируемых в международных базах (WoS, Scopus). Работа прошла апробацию на 6 научных конференциях разного уровня.

При ознакомлении с работой возникли некоторые **вопросы и комментарии:**

1. В экспериментальной части отсутствуют методики синтеза соединений 1, 4, 11, 21 и 26 и не приводятся их спектральные характеристики, поэтому затруднительно оценить степень чистоты использованных в дальнейших превращениях образцов.
2. Методики синтеза соединений приведены в произвольном порядке, не совпадающем с номерами соединений, что затрудняет восприятие материала.
3. Выходы соединений 3, 6, 10, 12, 20, 24, 25, 29, 33, 34, 36, 37, 39, 40, 41 лежат в пределах 0,016 – 0,099 г, что соответствует величинам порядка  $10^{-5}$  моль. В то же время для них приведены результаты элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР и электронной спектроскопии. Какие навески веществ использовались для каждого анализа? Если синтез повторяли несколько раз для наработки нужного количества веществ, то каким образом контролировали выделение одного и того же продукта?

4. В том случае, если рисунки, приведенные в литературном обзоре, взяты из литературных источников, следовало бы после названия рисунка привести соответствующую ссылку.
5. В Таблице 1 обсуждения результатов (стр. 58 диссертации) отсутствует указание на сноску «а».
6. Автор описывает 15 кристаллических структур полученных соединений, однако в диссертации полностью отсутствует информация по условиям записи и расшифровки рентгенограмм, что не дает возможности оценить качество кристаллов и точность проведенного эксперимента. Не проводится сравнение с известными рентгеноструктурными данными родственных соединений.
7. В ИК спектрах поглощения валентные колебания тройной связи углерод-углерод отнесены к поглощениям  $694$  и  $1358\text{ см}^{-1}$  (стр. 42 диссертации). Непонятно, как бинарный фрагмент может иметь две полосы валентных колебаний. Кроме того, известно, что валентные колебания тройной связи углерод-углерод обычно лежат в интервале  $2260 - 2100\text{ см}^{-1}$ .
8. Колебания одинарных (простых) связей N–O и B–O в ИК спектрах лежат в области «отпечатков пальцев» ( $<1400\text{ см}^{-1}$ ) и обычно малохарактеристичны. Насколько достоверно их отнесение в спектрах столь сложных молекул?
9. В работе встречаются опечатки, грамматические и синтаксические ошибки, хотя их количество минимально.

Отмеченные замечания не являются принципиальными, не ставят под сомнение полученные результаты и достоверность сделанных выводов, не снижают высокую положительную оценку проведенного исследования.

### **Заключение.**

В научно-квалификационной работе Лимарева Ильи Павловича решены актуальные научные задачи, имеющие значение для развития современной неорганической химии - разработаны стратегии направленного синтеза и методик получения гибридных реберно-функционализированных трис- $\alpha$ -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными группами. Работа выполнена на высоком научном уровне, основные выводы убедительно обоснованы, достоверность экспериментальных данных не вызывает сомнения. Таким образом, диссертационная работа «Синтез, строение и направленная реберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием N-, S-, O-содержащих моно- или динуклеофилов» удовлетворяет 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук,  
профессор (специальность 1.4.1 –  
Неорганическая химия),  
Заведующая кафедрой неорганической  
и аналитической химии ФГБОУ ВО  
«Российский Государственный университет  
им. А.Н. Косыгина»  
(Технологии. Дизайн. Искусство)

Ковальчукова Ольга Владимировна

24.02.2025 г.  
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1  
Тел. +79161685829  
e-mail: [kovalchukova-ov@rguk.ru](mailto:kovalchukova-ov@rguk.ru)



Подлинность подписи  
Ученый секретарь Учен.  
ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»  
  
410

### Сведения об официальном оппоненте

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

Фамилия, имя и отчество оппонента	Ковальчукова Ольга Владимировна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.1 – Неорганическая химия
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Учёное звание	профессор
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Профессор, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии
Почтовый индекс, адрес	119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1
Телефон	+79161685829
Адрес электронной почты	kovalchukova-ov@rguk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Rusul Alabada, Andrey Utenyshev, Layth Jasim Mohammad, Gennadiy Shilov, Igor Zyuzin, Ali Sheikh Bostanabad, Jasim Mohammed Abdulhussein, Isaac Karimi, Olga Kovalchukova. Complexation of some d-metals with N-benzyl-N-nitrosohydroxylamine derivatives. Crystal and molecular structure of diaquabis[N-benzyl-N-nitrosohydroxylaminato-κ2O,O']cobalt(II) and in silico target fishing. <i>Inorganic Chemistry Communications</i>. <b>157</b> (2023) 111295.  <a href="https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111295">https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111295</a></p> <p>2. Van Anh Nguyen, Thi Ngoc Anh Vu, Nadezhda Polyanskaya, Andrey Utenyshev, Gennady Shilov, Magrarita Vasil'eva, Nguyen Anh Tien, Olga Kovalchukova. Structure and properties of some S-containing azo-derivatives of 5-pyrazolone and their Cu(II), Co(II), and Ni(II) metal complexes. <i>Inorganic Chemistry</i></p>

*Communications*. **158** (2023) 111648.

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111648>

3. Anh Van Nguyen, Anh Thi Ngoc Vu, Liya V. Bazan, Ravil T. Galeev, Andrey N. Utenyshev, Ekaterina B. Markova, Van Thuan Le, and Olga V. Kovalchukova. Synthesis, characterization, and sorption activity of novel azo-colorants derived from phloroglucinol and antipyrine and their metal complexes. *RSC Advances*. **12** (2022) 888-898.

<https://doi.org/10.1039/d1ra07254d>

4. Anh Van Nguyen, Anh Thi Ngoc Vu, Andrey N. Utenyshev, Olga V. Kovalchukova. Novel Products of Nitrosation of a Series of Trihydroxybenzene Derivatives and Their Complexation with Cu(II), Cd(II) and Fe(III): Synthesis, Characterization, and Theoretical Modeling. *ChemistrySelect*, **6** (2021), 3461-3467.

<https://doi.org/10/1002/slct.202100227>

5. Yahya Absalan, Nazanin Noroozi Shad, Mostafa Gholizadeh, Ghodrat Mahmoudi, Hossein Sabet Sarvestani, Pavel Strashnov, Khashayar Ghandi, Olga Kovalchukova. Schiff bases- titanium(III) & (IV) complex compounds: Novel photocatalysts in Buchwald-Hartwig C-N cross coupling reaction. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **417** (2021) 113346.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113346>

6. Olga V. Kovalchukova, Vu Thi Ngoc Anh, Andrey N. Utenyshev, Adam I. Stash, Mikhail A. Ryabov, Al Tahan Rana Abdulila Abbas, Violetta K. Voronkova, Leah V. Bazan. Novel Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), and Mg(II) complexes with a series of 2-arylhydrazono-1,3-dicarbonyl compounds. Synthesis, structure and spectroscopic characteristics. *Polyhedron*, **184** (2020) 144557.

<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2020.114557>

7. Р. Алабада, О.В. Авраменко, Я. Абсалан, Н.Ю. Исаева, О.В. Ковальчукова. Комплексные соединения переходных металлов с гидроксисароматическими карбоновыми кислотами как предшественники для синтеза наноразмерных оксидов металлов.

*Известия Академии наук. Серия химическая.*  
2020, № 5, 934 – 940.

<http://www.russchembull.ru/rus/objects/papcat-5367.pdf>

8. Т.Н.А. Ву, А.Н.Утеньшев, Н.А. Полянская, В.А. Нгуен, О.В. Ковальчукова. Синтез, молекулярная структура и спектральные характеристики комплексных соединений свинца(II) с 1,5-диметил-4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4Н-пиразол-4-илиден)гидразинил]-2-фенил-1,2-дигидро-3Н-пиразол-3-оном. *Журнал общей химии*, **90** (2020) 1758–1764.

<https://doi.org/10.31857/S0044460X20110177>

9. А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова. Исследование комплексообразования серебра(I) с некоторыми производными тиомочевины в водном растворе. *Журнал общей химии*, **90** (2020) 1738–1742.

<https://doi.org/10.1134/S1070363220110146>

10. Yahya Absalan, Mostafa Gholizadeh, Leonid Butusov, Irena Bratchikova, Vladimir Kopylov, Olga Kovalchukova. Titania nanotubes (TNTs) prepared through the complex compound of gallic acid with titanium; examining photocatalytic degradation of the obtained TNTs. *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 7274–7288. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.023>

24.02.2025

Ковальчукова Ольга Владимировна

Доктор химических наук, профессор (специальность 1.4.1 – Неорганическая химия),  
Заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн.  
Искусство)»

119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1

Контактный телефон: +79161685829, e-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru



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

Ученый секретарь диссертационного совета  
ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»