

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-
технологический университет»
д.х.н. доцент Гущин Андрей Андреевич

3 марта 2025 года

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
на диссертационную работу **Лимарева Ильи Павловича**
«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НАПРАВЛЕННАЯ РЁБЕРНАЯ 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

Актуальность темы исследования.

Клатрохелатные (клеточные) комплексы на основе трис- α -диоксиматов 3d-металлов являются уникальными соединениями, содержащими инкапсулированный ион металла в очень стабильном N_6 -координационном окружении. Поскольку координированные металлы могут менять свою степень окисления и магнитные свойства в процессе электрохимических реакций, клатрохелатные комплексы активно изучаются как функциональные материалы для различных приложений – как катализаторы, молекулярные магнитные материалы, инициаторы полимеризации, парамагнитные зонды и др. Работы в этом направлении уже давно развиваются в лаборатории проф. Я.З. Волошина, которую безусловно можно отнести к мировым лидерам в исследовании клатрохелатов. Структура клатрохелатных комплексов предоставляет широкие возможности для их функционализации как по 6 рёберным положениям глиоксиматных субъединиц, так и через сшивающие их атомы или группы по двум апикальным положениям. Это позволяет создавать на их основе гибридные материалы для самых разных применений. В связи с этим, тема диссертационной работы И.П.Лимарева, которая направлена на разработку методов направленной функционализации клатрохелатных комплексов железа(II) и кобальта(II), является весьма актуальной и может открыть новые перспективы в практическом применении этого класса координационных соединений.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость и ценность полученных результатов определяется тем, что автору диссертации удалось (1) разработать методики функционализации хлорзамещенных клатрохелатов Co(II) и Fe(II) по реберным положениям S- или N-линкерами, содержащими фенантроновые группы, и получить гибридные производные, которые могут быть иммобилизованы на углеродные наноматериалы для получения электрокаталитических материалов; (2) путем азид-алкиновой клик-реакции получить гибридные клатрохелаты Fe(II) с карборанильными заместителями в реберных положениях, что может представлять интерес для БНЗ терапии; (3) разработаны подходы к введению векторных групп в апикальные положения клатрохелатов Fe(II); (4) с помощью метода РСА установлена структура 15 новых клатрохелатов.

Полученные автором результаты могут быть использованы в работах, проводимых в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте катализа им. Г.Л. Борескова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Обособленном структурном подразделении "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Ивановском государственном химико-технологическом университете, а также других профильных научно-исследовательских и образовательных организаций, в учебных курсах ВУЗов Российской Федерации.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа И.П. Лимарева представлена на 130 страницах и состоит из Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Выводов, Списка литературы (79 источников). Разделы Обзор литературы и Обсуждение результатов проиллюстрированы 28 рисунками и 31 Схемами, в них приведено 5 таблиц.

Во введении (7 стр.) сформулирована актуальность темы диссертации, поставлены цели и задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов и личный вклад автора.

Первая глава диссертации (28 стр.) представляет собой *Обзор литературы*, который охватывает 48 работ, опубликованных с 1968 по 2022 гг. Автором проанализированы методы синтеза классификация клеточных комплексов,

методы синтеза галогензамещенных клатрохелатных комплексов кобальта и железа на основе глиоксиматов и В-содержащих швивающих групп, а также методы их реберной функционализации за счет реакций нуклеофильного замещения и введения карборанильных групп. Следует отметить, что большинство процитированных работ (35 из 48) выполнено в научной группе Я.З Волошина, что отражает ее лидерство в исследовании клатрохелатов этого типа. Проведенный анализ литературы позволяет оценить новизну и актуальность поставленной в диссертации цели исследования и помог автору выбрать наиболее перспективные пути ее достижения.

В Главе 3 (53 стр.) представлены полученные автором диссертации результаты по синтезу, исследованию строения и свойств новых функционализированных клатрохелатов. Раздел 2.1. рассматривает синтез, строение и спектральные характеристики карборановых гибридных производных клатрохелатов железа. В разделе 2.2 приводятся результаты по синтезу фенантрензамещенных клатрохелатов кобальта и железа, их структурной характеристике и исследования электрокаталитических свойств в реакции восстановления водорода. В разделе 2.3 разработаны методы введения векторных групп в апикальные положения галогензамещенных клатрохелатов железа. Интересно, что автор уделил внимание исследованию влияния структуры на гидрофильно-гидрофобный баланс соединений, что важно для их потенциального применения в биомедицине. Следует отметить, строение всех новых соединений установлено на основании их спектральной характеристики, а структура 15 соединений определена методом РСА.

Экспериментальная часть (глава 3, 27 страниц) содержит сведения об использованном оборудовании и подробно описаны методики синтеза 34 новых клатрохелатных комплексов. Для характеристики полученных соединений применялись методы элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии. Представленные здесь данные свидетельствуют о большом объеме проделанной синтетической работы и **достоверности полученных в диссертации результатов и обоснованности выводов**, представленных в заключении.

Результаты диссертационной работы достаточно полно обнародованы в 5 статьях в рецензируемых журналах (из них – 2 публикации в изданиях, относящихся к Q1), неоднократно представлялись в докладах на конференциях различного уровня. В целом диссертация по объему выполненной синтетической работы, достоверности представленных результатов, степени их обнародования в рецензируемых научных

журналах и на конференциях отвечает общепринятым требованиям к научно-квалификационным работам на учёную степень кандидата наук. Автореферат диссертации отражает её содержание.

При прочтении диссертации возникли некоторые вопросы и замечания, которые не затрагивают существа полученных результатов и сделанных выводов:

1. Из диссертации не совсем понятно каким образом подтверждалось предлагаемое отнесение наблюдаемых в электрохимическом исследовании редокс потенциалов к процессам окисления-восстановления металла $M^{2+} \rightarrow M^+$ и $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$. Почему исключили из рассмотрения возможность восстановления клатрохелатного лиганда? Также здесь полезно было бы применить спектроскопию электрохимии и ЭПР спектроскопию для характеристики восстановленных и окисленных форм. Кроме того, не приведен вид ЦВА для комплексов железа.
2. Проводились ли холостые опыты при исследовании реакции выделения водорода из кислых растворов TfOH в ДМФА? Стоит сравнить результаты в отсутствие и присутствии клатрохелатных катализаторов?
3. Как влияет природа инкапсулированного металла (кобальт, железо) на реакционную способность галогенпроизводных к нуклеофильному замещению в сравнимых условиях? Хорошо было бы провести корреляцию с данными электрохимии и квантово-химических расчетов.
4. Почему функционализация с использованием алифатических спиртов анионов, в отличие от аминов, дала только следовые количества клатрохелатов с концевой фенантроиновой группой (стр. 51)?
5. Как проводилось отнесение полос в ЭСП клатрохелатов к полосам ПЗ? В случае комплексов кобальта (рис. 12) к ПЗ $Co(d^7) \rightarrow L(\pi^*)$ относится полоса в УФ области при 379-384 нм. Какую природу имеет полоса в видимой области при 470-505 нм?
6. Иногда встречаются небольшие стилистические несогласованности, например на стр 72 «...синтезировать аналогичные химические превращения»; сленговые названия соединений - 1,2-бензилдитиол (стр 37); на Рис. 7 – непонятно обозначение « в центре»; немногочисленные опечатки - ...макрополициклическом ... стр. 8, ...связанны с ... (стр 27, соответствующий стр 28).

Заключение

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», является законченным научным исследованием, в котором решена актуальная задача современной неорганической химии в области синтеза новых функционализированных клатрохелатных комплексов кобальта и железа, обладающих перспективами применения в электрокатализе и биомедицинских приложениях. Полученные результаты и выводы имеют большую значимость и вносят заметный вклад в развитие неорганической и координационной химии клеточных комплексов. Диссертант проявил себя как квалифицированный химик-синтетик, способный решать задачи получения сложных координационных соединений, изучения их строения и свойств.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам, пп. 1-3, 5-7). По поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов, а также по количеству и уровню публикаций данная работа полностью соответствует всем критериям, 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 Илья Павлович Лимарев заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 неорганическая химия.

Отзыв подготовлен Стужиным Павлом Анатольевичем - доктором химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия, профессором кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Отзыв по диссертации Лимарева И.П. был заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры органической химии от 25.02.2025 г., протокол № 9.

Стужин Павел Анатольевич 03.03. 2025 г.
Почтовый адрес: 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»
Тел.: +7 (4932) 329241, e-mail.ru: rector@isuct.ru

Подпись П. А. Стужина заверяю:  Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
3 марта 2025г.



Сведения о ведущей организации

по диссертации **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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	ФГБОУ ВО "ИГХТУ"
Полное наименование кафедры	Кафедра органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	153000 Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
Веб-сайт	https://www.isuct.ru/
Телефон	+7 (4932) 32-92-41
Адрес электронной почты	rector@isuct.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. SKVORTSOV, I. A.; NIKITIN, I. A.; LAZOVSKIY, D. A.; STUZHIN, P. A.
Low-symmetry phenyl substituted pyrazine analogues of subphthalocyanine type dyes
Dyes and Pigments **2022**, 202, 110282
DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110282
2. ZHABANOV, Y. A., EROSHIN, A. V., STUZHIN, P. A., RYZHOV, I. V.; KUZMIN, I. A., FINOGENOV, D. N.
Molecular structure, thermodynamic and spectral characteristics of metal-free and nickel complex of tetrakis(1,2,5-thiadiazolo)porphyrizine
Molecules, **2021**, 26(10), 2945
DOI: 10.3390/molecules26102945
3. SKVORTSOV, I. A.; KOVKOVA, U. P.; ZHABANOV, YU. A.; KHODOV, I. A.; SOMOV, N. V.; PAKHOMOV, G. L.; STUZHIN, P. A.
Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination
Dyes and Pigments **2021**, 185(B), 108944
DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108944
4. ZHABANOV, YU. A.; SLIZNEV, V. V.; RYZHOV, I. V.; STUZHIN P. A.
Peculiarities of electronic structure and chemical bonding in iron and cobalt metal complexes of porphyrizine and tetra(1,2,5-thiadiazole)porphyrizine
J. Porphyrins Phthalocyanines **2020**, 24(9) 1146-1154
DOI: 10.1142/S1088424620500285
5. HAMDOSH, M.; SOMOV, N. V.; IVANOVA, S. S.; STUZHIN, P. A.
Molecular Structure of 1,2,5-Selenadiazolodibenzosubporphyrizinatoboron(III) Chloride and Influence of Perfluorination and Perchlorination on Its Spectral Properties
Macroheterocycles, **2020**, 13(1), 19-22.
DOI: 10.6060/mhc190970s
6. OTLYOTOV, A. A.; RYZHOV, I. V.; KUZMIN, I. A.; ZHABANOV, YU. A.; MIKHAILOV, M. S.; STUZHIN, P. A.
DFT Study of Molecular and Electronic Structure of Ca(II) and Zn(II) Complexes with Porphyrizine and tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrizine

7. HAMDOSH, M.; NIKITIN K., SKVORTSOV, I.; SOMOV, N.; ZHABANOV, YU.; STUZHIN, P.A.
Influence of heteroatom substitution in benzene rings on structural features and spectral properties of subphthalocyanine dyes
Dyes and Pigments, **2019**, *170*, 107584
DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107584
8. STUZHIN, P. A.; IVANOVA, S. S.; HAMDOSH, M.; KIRAKOSYAN, G.; KISELEV, A.; POPOV, A.; SLIZNEV, V.; ERCOLANI, C.
Tetrakis(1,2,5-thiadiazolo)porphyrazines. 9. Synthesis, spectral and theoretical study of the lithium(I) complex and its unusual behaviour in aprotic solvents in the presence of acids
Dalton Transactions, **2019**, *48*, 14049-14061
DOI: 10.1039/C9DT02345C
9. KOVKOVA, U.; SKVORTSOV, I. A.; KHODOV, I. A.; EFIMOV, S.; ZHABANOV, YU. A.; SOMOV, N. V.; LIANG, XU; PAKHOMOV, G. L.; STUZHIN, P. A.
Low-symmetry azaanalogues of perhalogenated subphthalocyanine
J. Porphyrins Phthalocyanines **2023**, *27*
DOI: 10.1142/S1088424623500542
10. NIKITIN, I. A. SNOPOVA, YU. A.; STUZHIN, P. A.
Camphor-Annulated Tripyrazinosubporphyrazinoboron(III) Chloride
Macroheterocycles **2024**, *17*(3), 241-246
DOI: 10.6060/mhc246003s
11. KUROCHKIN, I. Y.; POGONIN, A. E.; EROSHIN, A. V.; ZHABANOV, Y. A.; KRASNOVA, O. G.; SKVORTSOV, I. A.; STUZHIN, P. A.; GIRICHEVA, N.I.; GIRICHEV, G. V.
Molecular structure, thermodynamic and spectral characteristics of chloroboron (III) subphthalocyanine and its dodecafluorinated derivative.
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2024**, *28*(9-10), 626-638.
DOI: 10.1142/S1088424624500354
12. VYALKIN, D. A.; EROSHIN, A. V.; OTLYOTOV, A. A.; MINENKOV, Y., FINOGENOV, D. N.; ZHABANOV, Y. A.; STUZHIN, P. A.
DFT and TDDFT study of Al (III), Ga (III), In (III) porphyrazines and their perhalogenated derivatives.
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2024**; *28*(9-10), 584–590
DOI: 10.1142/S1088424624500226
13. KOSOV, A. D.; BURTSEV, I. D.; MOISEEVA, E. O.; SELIVERSTOV, M. YU.; FINOGENOV, D. N.; STUZHIN, P. A.; EGOROV, A. E.; KOSTYUKOV, A. A.; TROFIMOV, A. V.; KUZMIN, V. A.; DUBININA, T. V.
Post-macrocyclization strategy to octaphenoxy-substituted zinc pyrazinoporphyrazine, its photochemical and electrochemical properties
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2024**, *455*, 115767.
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115767
14. FINOGENOV, D. N.; FARAONOV, M. A.; KOPYLOVA, A. S.; IVANOV, T. E.; YAKUSHEV, I. A.; KONAREV, D. V.; STUZHIN P. A.
Perchlorinated vanadyl tetrapyrazinoporphyrazine: spectral, redox and magnetic properties
New Journal of Chemistry, **2024**, *48*(22), 10067-10073.
DOI: 10.1039/D4NJ01145G

Верно

Профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО "ИГХТУ"
доктор химических наук, профессор П.А. Стужин

Подпись заверяю

Ректор ФГБОУ ВО "ИГХТУ"

д.т.н., доц.

«6» февраля 2025 г.



Н.Е. Гордина