

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
д.т.н., чл.-корр. РАН А.А. Вошкин

« 24 » 09 2024 г.

Заключение Федерального государственного бюджетного учреждения науки института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

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).

Соискатель Лимарев Илья Павлович, 29.06.1995 года рождения с 2013 по 2018 г. обучался в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по специальности 04.05.01 фундаментальная и прикладная химия, работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук с 2018 г. по н.в. в должности инженера-исследователя лаборатории алифатических борорганических соединений №127, а также в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук с 2019 г. по н.в. в должности младшего научного сотрудника лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Волошин Ян Зигфридович, заведующий лабораторией алифатических борорганических соединений ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова и лабораторией нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Цель настоящей работы заключалась в разработке стратегий и методов получения рёберно-функционализированных клатрохелатов железа или кобальта(II) и их гибридных производных с заданными реакционной способностью и физико-химическими характеристиками. Для ее достижения были решены следующие **задачи**:

- получение хлороклатрохелатов железа и кобальта(II) с неэквивалентными рёберными хелатирующими фрагментами;
- получение полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных;
- разработка методов постсинтетической рёберной функционализации реакционноспособных хлороклатрохелатных предшественников;
- разработка стратегий направленного синтеза и методик получения гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными группами;
- получение азот- и серусодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, молекулярный дизайн молекул которых направлен на их эффективную иммобилизацию на поверхность углеродных материалов;
- определение состава, установление пространственной и электронной структуры и реакционной способности полученных клатрохелатов железа и кобальта(II) и политопных соединений на их основе

Степень разработанности темы исследования

Макробициклические трис- α -диоксиматы различных металлов могут быть получены с использованием реакций темплатной конденсации оксимов с кислотами Льюиса на подходящей матрице-ионе металла. Наиболее эффективными сшивающими агентами являются тригональные борорганические соединения, а в качестве инкапсулирующих ионов металла наилучшим образом соответствуют размеры низкоспиновых ионов Fe^{2+} и Co^{3+} . К настоящему времени известны следующие основные

стратегии получения различных типов клатрохелатов: реакции переметаллирования (обмена лабильных сшивающих групп реакционноспособных клатрохелатных предшественников), реакции апикальной и рёберной функционализации с использованием классических реакций (элементы) органической химии, а также red/ox реакции с участием инкапсулированного иона металла.

На момент начала работы были известны клатрохелатные комплексы железа и кобальта(II), содержащие терминальные (поли)ароматические заместители, связанные с клатрохелатным остовом с помощью линкерных атомов серы. Однако, из литературы известно, что соединения серы являются «каталитическими ядами», особенно в случаях платиновых металлов (в частности, рутения), образуя соответствующие дисульфиды металлов. Ввиду этого, представляет интерес переход от серосодержащих нуклеофильных агентов с терминальными полиароматическими фрагментами к их азотсодержащим аналогам.

В то же время, известные ранее гибридные соединения на основе клатрохелатов и полиэдрических бороводоров представляют собой молекулы, в которых эти фрагменты соединены достаточно жёстко, что может ухудшать их целевые характеристики. Поэтому, была предложена новая стратегия получения соединений этого типа с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводящая к целевым карборанилоклатрохелатам железа(II), содержащим гибкий ароматический мостиковый фрагмент, что позволяет эффективно настраивать их супрамолекулярное связывание с заданной биологической мишенью, изменяя их пространственную структуру и осуществляя функционализацию этих молекул биорелевантным заместителями.

Научная новизна полученных результатов.

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 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), различных клатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II), а также осуществлении иммобилизации последних 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 $2H^+/H_2$, 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 рёберную 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)).

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, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, а также монокристалльного РСА (в том числе, с использованием синхротронных экспериментов).

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.

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. Основное содержание настоящей диссертационной работы изложено в 17 публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ (согласно рекомендациям № 3-пл/1 от 21.12.2023 и № 2-пл/1 от 26.10.2022 г.), а также в тезисах 12 докладов на российских конференциях.

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) polyhalogenoclatrochelates 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.H. 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

Апробация результатов работы и публикации. Основные результаты работ представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2020), VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021), III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2022), X Молодёжная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023), XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2024) и X Международный симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2024).

По докладу Лимарева Ильи Павловича были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Волошин Я.З.: Почему были выбраны динуклеофилы, образующие шестичленные рёберные заместители? Почему в случае N-содержащих нуклеофильных агентов замещение в клатрохелатных молекулах останавливается на четырёх положениях?

д.х.н. Козюхин С.А.: Слайд №14, просьба подробнее рассказать о представленном электронном спектре поглощения полученных клатрохелатов, какие электронные эффекты там присутствуют?

к.х.н. Нелюбин А.В.: Слайд № 7, какое соединение меди использовалось в качестве катализатора проведенных «клик»-реакций?

к.х.н. Клюкин И.Н.: Можно ли было вначале провести «клик»-реакцию с пропаргиламином, а затем полученное гибридное соединение вводить в реакцию нуклеофильного замещения с клатрохелатной молекулой, если нет, то почему? Какие интересные эффекты или закономерности наблюдались по результатам рентгеноструктурных исследований?

На все вопросы соискателем были предоставлены развернутые ответы.

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» 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 наук.

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН 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 по специальности 1.4.1-Неорганическая химия.
2. Рекомендовать диссертацию 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 к защите по специальности 1.4.1- Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.

3. Рекомендовать диссертацию Лимарева Ильи Павловича «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием N-, S-, O-содержащих моно- или динуклеофилов» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 27 человек, из них 3 доктора химических наук и 9 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» - 27 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол расширенного заседания Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний № 924 от 24.09.2024 г.

Заведующий Лабораторией:

проф., д.х.н., Волошин Ян Зигфридович

Секретарь лабораторного коллоквиума:

к.х.н. Лебедь Е.Г.