

ОТЗЫВ
на автореферат диссертационной работы
Лесникова Владислава Константиновича
**«N-Гидроксилированные (макро)циклические полиамины:
синтез и свойства»,** представленной на соискание учёной степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия

Рациональная модификация структуры хорошо известных функциональных органических молекул является многообещающим направлением исследований, разработка которого может дать нам новое фундаментальное знание о реакционной способности химических соединений. В своей диссертационной работе Владислав Константинович отвечает на вопрос: «Как замена аминогрупп на гидроксиламиновый фрагмент скажется на строении и координационных свойствах классических (макро)циклических полиаминов (азакраунов)?». Ответ на этот вопрос имеет большое значение для современной органической химии, потому что *N*-гидроксилированные азакрауны являются практически неизученным классом органических молекул с большим потенциалом в инженерии кристаллов и супрамолекулярной химии. Не вызывает сомнений, что развитие методов синтеза и изучение этих соединений является актуальной и интересной задачей.

В первой части работы Владислава Константиновича разработаны методы синтеза (макро)циклических полиаминов с дополнительными гидроксильными группами при всех атомах азота. К решению этой задачи автор подошел с двух сторон. В случае производного 1,3,4-триазинана он успешно модифицировал литературную методику. В случае полиаминов, содержащих 2 или 3 углеродных атома в линкерах, было применено окисление полиаминов посредством *N*-бензоилоксилирования с последующим удалением защитных групп. Диссертант успешно получил ранее неизвестные макроциклические гидроксиламины с размером кольца от 6 до 20 и количеством атомов азота от 2 до 5 преимущественно в виде устойчивых кристаллических веществ. В последующих частях работы было проведено тщательное исследование строения (с помощью рентгеноструктурного анализа) и комплексообразующих свойств полученных макроциклов. При этом был сделан ряд интересных находок, например, редкий пример окисления ионов железа и никеля до степени окисления 4 на воздухе при взаимодействии

с производным 1,3,5-триазинана и высокая реакционная способность соответствующих комплексов по отношению к серусодержащим восстановителям. Комплекс циклама-(ОН)₄ с ионом никеля продемонстрировал pH-зависимое поведение, сопровождаемое изменением окраски. Наконец, была показана высокая активность некоторых из полученных комплексов в окислительных реакциях, имеющих прикладное значение. Эти и другие описанные в автореферате результаты обладают необходимыми признаками научной новизны и практической значимости.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы:

- 1) В автореферате не указано, почему монозамещенное производное обладает большей реакционной способностью, чем незащищенный циклен?
- 2) Согласно Схеме 1, образование 1,3,5-тригидрокситриазинана представляет собой равновесный процесс. Что позволило сдвинуть равновесие вправо для получения продукта? Какова его устойчивость к гидролизу?
- 3) При обсуждении конформаций полициклических гидроксиламинов используются понятия «*транс-II, IV, V*», которые не мешало бы расшифровать.

Данные замечания ни в коей мере не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Апробация работы на конференциях и публикации в рецензируемых изданиях (включая высокорейтинговый журнал «Nature Communications») представлены в необходимом объеме. Таким образом, диссертационная работа «N-гидроксилированные (макро)циклические полiamины: синтез и свойства» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, и по актуальности, новизне, практической и теоретической значимости удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор, Лесников Владислав Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лабораторией фотоактивных
соединений Иркутского института химии им.
А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук (ИрИХ СО РАН),
доктор химических наук
(специальность 1.4.3. Органическая химия)

Львов Андрей Геннадьевич

9 апреля 2024 г.

Подпись Львова Андрея Геннадьевича заверяю,

Ученый секретарь ИрИХ СО РАН,

Комарова Г.Н.



Генеральный директор

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН)

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1. <https://www.irkinstchem.ru/>

E-mail: lvov-andre@yandex.ru, тел.: +7-916-259-5864