

## ОТЗЫВ

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

Представленная к защите работа посвящена разработке методов получения полигидроксиламинов циклического и макроциклического ряда, синтезу на их основе комплексов с переходными металлами и изучению каталитической активности полученных комплексов в реакциях аэробного окисления. Помимо использования в катализе подобные комплексы могут найти применение в хемосенсорном анализе и при селективном извлечении металлов. Способность гидроксиламиновых макроциклических лигандов к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей определяет возможность формирования сложных супрамолекулярных ансамблей, представляющих интерес для инженерии кристаллов и молекулярного распознавания. Все вышперечисленное определяет актуальность исследования.

Для получения полигидроксиламинов автором предложен двухстадийный универсальный метод, основанный на *N*-бензоилоксилировании циклических вторичных полиаминов и последующем удалении сложноэфирных групп. Обнаружен первый пример таутомерного превращения органического гидроксиламина в *N*-оксид. Получены стабильные комплексы с Fe и Ni в степени окисления +4, что не характерно для этих металлов при использовании органических лигандов. При этом интересным моментом является то, что Fe и Ni переходят из степени окисления +3 в +4 под действием кислорода воздуха. Показана высокая каталитическая активность комплексов полигидроксиламинов с переходными металлами в процессах аэробного окисления тиофенолов, тиолов и гидразидов.

Выводы, сделанные в работе, подтверждаются полным набором использованных физико-химических методов исследования, включая ЯМР спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ и др.

Работа прошла апробацию на четырех всероссийских и международных научных конференциях. Публикации в высокорейтинговых журналах, входящих в базу Web of Science и Scopus, подтверждают ее высокий уровень и в совокупности с представленными в них оригинальными подходами определяют научную новизну исследования.

В ходе ознакомления с работой возникли следующие вопросы:

1. С чем связана невозможность получения тетра-*N*-бензоилоксилированного 1,4,7,10-тетраазациклододекана **10**, притом что для других полиаминов как с меньшим, так и с большим размером цикла особых проблем не возникало?
2. Проводились ли попытки стабилизации с помощью полученных лигандов других металлов в высоких степенях окисления помимо Fe(IV) и Ni(IV)?
3. Исследовалось ли окисление *n*-тиокрезола без катализатора, но в присутствии основания, например триэтиламина (таблица на схеме 8)?
4. С чем связан выбор *N*-пропионилфенилгидразина **34** в качестве субстрата для изучения каталитической активности макроциклических комплексах меди в процессах аэробного окисления? Продукт **35** вряд ли корректно называть продуктом димеризации азосоединения **36** (с. 21).

Указанные вопросы не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на ее общую высокую оценку. Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Лесникова Владислава

Константиновича на тему «*N*-Гидроксилированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства» **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лесников Владислав Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Профессор кафедры органической химии  
ФГБОУ ВО "Самарский государственный  
технический университет", профессор, доктор  
химических наук, специальность 02.00.03  
«Органическая химия», тел. 8(846)3322122,  
e-mail: vosyanin@mail.ru

Осянин Виталий  
Александрович

08 апреля 2024 г.

Подпись профессора кафедры органической химии В. А. Осянина заверяю.  
Ученый секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ), 443100, РФ, Самара, ул. Молодогвардейская 244.

д.т.н., профессор



Малиновская Юлия Александровна

Я, Осянин Виталий Александрович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.092.01, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.