

## 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

Диссертационная работа В.К. Лесникова посвящена разработке общих подходов к синтезу полигидроксиламинов циклического и макроциклического ряда и их комплексов с 3d элементами. Актуальность работы обусловлена широким спектром применения таких соединений: селективное извлечение металлов, инженерия кристаллов, катализ, сенсоры и контрастные агенты в медицине.

Автором проделан огромный объем экспериментальной работы. Разработан универсальный метод синтеза полигидроксиламинов макроциклического ряда (размер кольца 6-20 атомов, число N-OH групп от 2 до 5). Выделены и структурно охарактеризованы сокристаллизаты некоторых макроциклов с органическими кислотами, представляющие собой 2D и 3-D супрамолекулярные ансамбли. Синтезированы комплексы полученных макроциклов с некоторыми металлами первого переходного ряда. Для комплексов никеля (II) с суclam(OH)<sub>4</sub> установлено наличие рН-зависимого равновесия между парамагнитной и диамагнитной формой соединения.

Использование новых макроциклических лигандов позволило синтезировать комплексы, в которых атомы железа и никеля имеют нехарактерную степень окисления +4 и образуют с лигандом адамантоидную структуру. Полученные комплексы стабильны не только в твердой фазе, но и в водном растворе, однако мгновенно окисляют сульфид натрия. Примечательно, что исходные комплексы могут быть регенерированы, при этом окислителем является кислород воздуха. Это позволило создать каталитический процесс аэробного окисления тиолов в дисульфиды, в котором комплексы Fe(IV) и Ni(IV) являются катализаторами.

Установлено, что координация новых макроциклических лигандов к металлоцентру может осуществляться как через атомы азота, так и через атомы кислорода. В ряде случаев наблюдалось образование системы внутримолекулярных водородных связей, что дополнительно стабилизировало комплексное соединение.

Полученные соединения были охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования (ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, циклическая вольтамперометрия, метод магнитной восприимчивости, мёссбауэровская

спектроскопия, электронная спектроскопия). Электронная структура соединений установлена с помощью квантово-химических DFT методов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений; сделанные по результатам работы выводы являются обоснованными. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых международных журналах, входящих в список ВАК (в том числе одна в Nature Communications) и 4 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

В целом, диссертационная работа Владислава Константиновича Лесникова является законченным исследованием, в ходе которого автором были созданы новые N,O-макроциклические лиганды, обладающие уникальными свойствами. На ряде примеров убедительно продемонстрировано, что использование полигидроксиламинов макроциклического ряда открывает огромные перспективы для супрамолекулярной химии, координационной химии и катализа.

Представленная диссертационная работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия. По объёму проведенных исследований и их научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа безусловно удовлетворяет требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Владислав Константинович Лесников безусловно заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Отзыв составил:

Тимошкин Алексей Юрьевич,

кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент, профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

09 апреля 2024 г.

Личную подпись  
А.Ю. Тимошкин  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров №3  
И.И. Константинова  
09.04.2024



Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
[http://spbu.ru/science/expert.htm!](http://spbu.ru/science/expert.htm)