

В Диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Д.х.н., академику РАН Егорову М.П.

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Аверин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Лесникова Владислава Константиновича на тему: «N-Гидроксилированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия и предоставить отзыв в Диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник Химического факультета
МГУ им М.В. Ломоносова

А.Д. Аверин



19 февраля 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Лесникова Владислава Константиновича
 «N-Гидроксилированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства»
 по специальности 1.4.3 – Органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Аверин Алексей Дмитриевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли наук, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В. Ломоносова
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Веб-сайт	http://www.msu.ru/
Телефон	+7(495) 939-16-71
Адрес электронной почты	alexaveron@yandex.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> Zenkov, I. S.; Yakushev, A. A.; Abel, A. S.; Averin, A. D.; Bessmertnykh-Lemeune, A. G.; Beletskaya, I. P. Photocatalytic Activity of Ruthenium(II) Complex with 1,10-Phenanthroline-3,8-Dicarboxylic Acid in Aerobic Oxidation Reactions. <i>Russ J Org Chem</i> 2021, 57 (9), 1398–1404. https://doi.org/10.1134/S1070428021090025. Abel, A. S.; Averin, A. D.; Cheprakov, A. V.; Beletskaya, I. P.; Meyer, M.; Bessmertnykh-Lemeune, A. Ruthenium(II) Complexes with (3-Polyamino)Phenanthrolines: Synthesis and Application in Sensing of Cu(II) Ions.

Chemosensors **2022**, *10* (2), 79.

<https://doi.org/10.3390/chemosensors10020079>.

3. Yakushev, A. A.; Abel, A. S.; Averin, A. D.; Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V.; Ziankou, I. S.; Bonneviot, L.; Bessmertnykh-Lemeune, A. Visible-Light Photocatalysis Promoted by Solid- and Liquid-Phase Immobilized Transition Metal Complexes in Organic Synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *458*, 214331.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214331>.

4. Fomenko, V. I.; Murashkina, A. V.; Averin, A. D.; Shesterkina, A. A., Beletskaya, I. P. Unsupported Copper Nanoparticles in the Arylation of Amines. *Catalysts* **2023**, *13*, 331.

<https://doi.org/10.3390/catal13020331>.

5. Avagyan, N. A.; Lempert, P. S.; Roznyatovsky, V. A.; Evsiunina, M. V.; Matveev, P. I.; Gerasimov, M. A.; Lyssenko, K. A.; Goncharenko, V. E.; Khrustalev, V. N.; Dorovatovskii, P. V.; Tarasevich, B. N.; Yakushev, A. A.; Averin, A. D.; Gloriozov, I. P.; Petrov, V. G.; Ustynyuk, Y. A.; Nenajdenko, V. G. 4-Oxo-7-Fluoro-1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes, and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (43), 17721–17735.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02371>.

6. Avagyan, N. A.; Lempert, P. S.; Roznyatovsky, V. A.; Averin, A. D.; Yakushev, A. A.; Lyssenko, K. A.; Perfilyev, P. D.; Isakovskaya, K. L.; Aksenova, S. A.; Nelyubina, Y. V.; Vokuev, M. F.; Rodin, I. A.; Gloriozov, I. P.; Ustynyuk, Y. A.; Nenajdenko, V. G. First 4,7-Oxygenated 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Tautomerism and Complexation with REE Nitrates. *Dalton Trans.* **2024**, *53* (7), 3052–3064. <https://doi.org/10.1039/D3DT03643J>.

7. Averin, A. D.; Uglov, A. N.; Zubrienko, G. A.; Abel, A. S.; Buryak, A. K.; Beletskaya, I. P. 2,7-Dibromonaphthalene and 4,4'-Dibromobiphenyl in the Synthesis of Oxadiazine N, N, N', N'-Tetraaryl Derivatives

	<p>and Studies of Formation of Bismacrocylic Compounds from Them. <i>Russ Chem Bull</i> 2021, <i>70</i> (11), 2164–2179. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3328-7.</p> <p>8. Kurashov, I. A.; Kharlamova, A. D.; Abel, A. S.; Averin, A. D.; Beletskaya, I. P. Polyoxa- and Polyazamacrocycles Incorporating 6,7-Diaminoquinoxaline Moiety: Synthesis and Application as Tunable Optical pH-Indicators in Aqueous Solution. <i>Molecules</i> 2023, <i>28</i> (2), 512. https://doi.org/10.3390/molecules28020512.</p> <p>9. Kuliukhina, D. S.; Chernichenko, N. M.; Averin, A. D.; Abel, A. S.; Maloshitskaya, O. A.; Beletskaya, I. P. Macrocylic Compounds Comprising Tris(3-Aminopropyl)Amine Units and Fluorophore Moieties: Synthesis and Spectroscopic Studies in the Presence of Metal Salts. <i>Chemosensors</i> 2023, <i>11</i> (3), 186. https://doi.org/10.3390/chemosensors11030186.</p> <p>10. Ionova, V. A.; Abel, A. S.; Averin, A. D.; Beletskaya, I. P. Heterobinuclear Metallocomplexes as Photocatalysts in Organic Synthesis. <i>Catalysts</i> 2023, <i>13</i> (4), 768. https://doi.org/10.3390/catal13040768.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или</p>	<p>Не являюсь</p>

работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по диссертационного исследования?	Не являюсь

Официальный оппонент, д.х.н., в.н.с.
Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова

 / Аверин А.Д.

«19» февраля 2024 г.



Капустина Т.А.

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Лесникова Владислава Константиновича

«*N*-Гидроксилированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности

1.4.3 – Органическая химия (химические науки)

Невозможно переоценить важность макроциклических соединений в фундаментальной химической науке и органическом синтезе, при получении разнообразных биологически активных соединений и селективных комплексообразователей катионов металлов, для нужд радиохимии и, в частности, создания радиофармпрепаратов. Полиазамакроциклы отличаются возможностью разнообразного варьирования заместителей при атомах азота, что открывает удобный путь для получения соединений с заданной структурой и свойствами. В литературе за десятилетия изучения полиазамакроциклов накоплено большое количество методов селективного моно-, ди- и полизамещения у атомов азота, тем не менее, практически все эти исследования посвящены образованию связи C-N, а *N*-гидрокси-производные оставались практически не изученными. Опубликованы только две работы, посвященные получению частично *N*-гидроксилированных макроциклических аминов, причем содержащих не более трех N-OH групп в макроцикле; соответственно, полностью *N*-гидроксипроизводные макроциклических полиаминов остаются неописанными. Следует отметить, что такая модификация полиазамакроциклов представляется весьма интересной, поскольку гидроксиламиновый фрагмент может координировать ион металла атомом азота, кислорода или ими обоими, причем тип координации может зависеть от pH среды. Будучи редокс-активной, гидроксиламиновая группа может участвовать в каталитических процессах окисления органических соединений. Фрагменты N-OH интересны и с точки зрения образования внутри- и межмолекулярных водородных связей, изменения структуры и устойчивости образующихся комплексов с катионами металлов и полярными органическими молекулами, формирования различных супрамолекулярных структур, что важно для молекулярного распознавания и нелинейной оптики. Таким образом, *актуальность* темы диссертационной работы В.К. Лесникова совершенно очевидна.

Диссертационная работа имеет общий объем 197 страниц, состоит из Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Выводов и Списка литературы, она содержит 67 схем, 7 таблиц и 40 рисунков. Во Введении автор четко формулирует актуальность работы, ее цель и задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, свой личный вклад в исследование. Автором сформулирована

цель работы: создание общих методов синтеза полигидроксиламинов циклического и макроциклического ряда, исследование их структуры, комплексообразования с органическими кислотами и ионами переходных металлов, а также оценка возможности использования их комплексов в катализе.

Глава «Литературный обзор» подробно освещает различные методы синтеза гидроксиламинов и возможности по получению соединений, содержащих несколько таких функциональных групп. Вначале автор кратко характеризует 12 основных методов получения первичных гидроксиламинов, но в связи с собственными исследованиями основное внимание уделяет синтезу вторичных гидроксиламинов. Им показано, что весьма распространенным является окисление вторичных аминов пероксидом водорода, именно таким образом были получены гидроксиламиновые производные кобальтового комплекса криптанда, содержащего структурные фрагменты циклама. Достаточно эффективно проходит и окисление вторичных аминов оксоном, диметилдиоксираном (а также другими циклическими перекисями), причем с помощью последнего были получены производные циклена, содержащие одну и две связи N-OH. Наиболее важным методом для собственных исследований В.К. Лесникова является использование МХПБК и дибензоилпероксида, при этом показана возможность получения разнообразных вторичных гидроксиламинов циклического строения, а также бис(гидроксиламиновых) соединений из соответствующих 1,2-диаминов с применением дибензоилпероксида. В качестве альтернативы рассмотрено и использование сульфонил- и фосфинил-пероксидов для окисления аминов. Большим достоинством Обзора литературы является наличие отдельных параграфов «Сравнение методов» и «Заключение», в которых диссертант излагает свою точку зрения на применимость тех или иных методов для своих целей и делает соответствующие выводы. В целом, в Обзоре литературы освещены материалы по синтезу гидроксиламинов из более чем 80 источников за разные годы, такая систематизация полезна не только автору для его собственной работы, но и всем, интересующимся данной проблематикой.

Собственные достижения В.К. Лесникова приведены в главе «Обсуждение результатов». Основные достижения автора можно охарактеризовать следующим образом. Поскольку не все азотсодержащие циклические соединения являются коммерчески доступными, ряд необходимых полиазамакроциклов был синтезирован автором, при этом им были предложены определенные модификации описанных в литературе методов. Кроме того, он получил также несколько монозамещенных полиазамакроциклов. Собственно поли(гидроксиламино)производные циклических полиаминов можно разделить на два типа. К первому относятся 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазиан и 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамтан, они были синтезированы по известным методам и не требовали стадии превращения вторичных аминогрупп в NOH производные. Гораздо большие трудности вызвал подбор условий окисления циклических полиаминов, отработка метода проводилась с использованием пиперазина. В результате были найдены два похожих метода с участием дибензоилпероксида, которые были успешно применены для получения

целой гаммы поли(бензоилокси)производных полиазамакроциклов с выходами до 75%. На следующем этапе В.К. Лесников отработал условия де-бензоилоксилирования соединений, при этом все целевые соединения были выделены в индивидуальном состоянии. Автором подробно изучены строение и динамические структурные изменения в пиперазин-1,4-диоле, три- и полигидроксиламиновых производных полиазациклов, для этого проведены многочисленные ЯМР исследования (спектры полученных продуктов оказались очень сложными для интерпретации), получены данные РСА для ряда соединений, сделаны DFT-расчеты.

На следующем этапе работы В.К. Лесников изучил со-кристаллизацию циклических и макроциклических полигидроксиламинов с органическими кислотами, провел их структурные исследования, осуществил сравнение их кристаллической упаковки с соответствующими со-кристаллами полиаминов. В результате было обнаружено, что хотя в растворе взаимное влияние данных соединений не выражается явным образом (например, в спектрах ЯМР компоненты идентифицируются как простые смеси), при кристаллизации образуются двух- и трехмерные супрамолекулярные ансамбли, образованные сложной системой водородных связей. Так, для продукта со-кристаллизации пиперазин-1,4-диола с *n*-аминобензойной кислотой было установлено, что образуется двумерная супрамолекулярная водородно-связанная структура в виде параллелограмма, построенная из макроциклических 48-членных колец. Для солей полигидроксиламинового производного циклама обнаружена таутомерия гидроксиламиновой группы, а также образование необычных для производных циклама конформаций в кристаллическом состоянии.

Выдающимся достижением диссертанта стали результаты исследования комплексообразования синтезированных лигандов с солями металлов. Во-первых, им обнаружена уникальная способность 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазина и 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантиана спонтанно образовывать устойчивые комплексы с железом и никелем в степенях окисления +4 в присутствии вспомогательного лиганда ТАЦН. Тщательное исследование данных комплексов с помощью РСА, мёссбауэровской спектроскопии, определение магнитной восприимчивости, изучение окислительно-восстановительного поведения, проведение DFT расчетов дало возможность доказать наличие связи металл-кислород, обосновать необычную степень окисления металлов и глубоко разобраться в структуре комплексных соединений. Изучение комплексообразования 1,4,7-тригидрокси-1,4,7-триазациклонона с солями никеля и цинка, 1,4,8,11-тетрагидрокси-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана с Cu(II), Ni(II), Mn(II) и Zn(II) продемонстрировало другой способ координации (по атомам азота), автор тщательно проанализировал данные РСА для выявления структурных особенностей, а элегантный эксперимент с использованием спектроскопии УФ продемонстрировал преимущественное образование комплекса с тетрагидроксицикламом по сравнению с обычным цикламом. Кроме того, были получены данные циклической вольтамперометрии, а с помощью

спектроскопии УФ и DFT расчетов изучено поведение комплексов при различных значениях pH.

На заключительном этапе работы В.К. Лесников исследовал ряд комплексов в реакциях аэробного окисления тиолов в дисульфиды и *N*-ацилфенилгидразина в *N*-ацилдифенилгидразин. Продемонстрирована возможность участия в данных процессах таких комплексов, как $[\text{Fe}(\text{tacn})(\text{tan}(\text{O}^-)_3)]^+$, $[\text{Ni}(\text{tacn})(\text{tan}(\text{O}^-)_3)]^+$, $[\text{Fe}(\text{tacn})(\text{taad}(\text{O}^-)_3)]^+$ и $\text{Cu}(\text{cyclam}(\text{OH})_4)\text{Cl}_2$, предложены механизмы каталитических процессов, сделан вывод о существенно большей каталитической активности предложенных комплексов по сравнению с аналогичными комплексами обычных циклических полиаминов. Исходя из вышеизложенного, диссертация характеризуется высокой **теоретической и практической значимостью**. Следует особо подчеркнуть и то, что работа тщательно оформлена, приведены все необходимые графические данные, кроме того, большим достоинством работы является широкое и умелое использование цвета при изображении структур соединений, что позволяет быстрее понять суть происходящих химических превращений.

В **Экспериментальной части** автор приводит методики получения соединений, спектральные характеристики веществ: спектры ЯМР (в том числе, данные динамического ЯМР и полного анализа формы линии), спектры ИК и УФ, данные элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения, температуры плавления для кристаллических соединений. Также подробно приведены рентгеноструктурные данные полученных соединений. Анализ данной части работы полностью подтверждает факты, изложенные в Обсуждении результатов, свидетельствует об экспериментальном мастерстве диссертанта и о **достоверности полученных результатов**.

Выводы полно отражают результаты проделанной работы, **Список литературы** содержит 199 наименований и оформлен по правилам. Собственные результаты автора представлены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и содержат основные материалы по теме диссертации. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» в пунктах 1) Выделение и очистка новых соединений; 3) Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7) Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 9) Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. Полученные результаты и разработанные на их основе методы, соединения и материалы могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИОНХ РАН, ФИЦ ХФ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ИНХС РАН, ИОФХ КазНЦ РАН а также других научных организациях и коллективах.

По автореферату и диссертации можно высказать несколько замечаний и вопросов.

- 1) В автореферате и диссертации отсутствует раздел «Положения, выносимые на защиту».
- 2) Было бы интересно более подробно расшифровать термин «цезиевый эффект», тем более что методика с его использованием может представлять общий интерес для возможной экономии дорогостоящего карбоната цезия.
- 3) Согласно какому принципу были отобраны металлы для исследования комплексообразования с полигидроксиламиновыми производными?
- 4) При получении комплексов железа и никеля с 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазином и 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантаном необходимо использование вспомогательного лиганда ТАЦН. Является ли данный лиганд уникальным для этой цели, были ли попытки использовать другие лиганды, как подбирали вспомогательный лиганд? Можно ли объяснить, почему с другими полигидроксиламиновыми соединениями образуются комплексы другого строения без изменения степени окисления металлов?
- 5) При спонтанном образовании комплексов **66-68** на воздухе кислород, очевидно, восстанавливается до воды. Описаны ли в литературе какие-то примеры такого же легкого образования комплексов Fe(IV) и Ni(IV), или это уникальный процесс? На С. 87 приведена важная фраза «Более того, депротонированные гидроксилмины могут стабилизировать высокие степени окисления d-металлов при комплексообразовании»; к сожалению, она не сопровождается литературной ссылкой.
- 6) Известны ли подробности, что конкретно происходит с комплексами **66-68** при их восстановлении сульфидом натрия? Вероятно, координация атома металла по кислороду сохраняется, иначе восстановленный комплекс Ni(II) был бы тоже окрашен, хотя и по-иному, при координации с атомами азота (наподобие комплекса **69**). Что вообще является причиной длинноволнового поглощения в электронном спектре комплексов **66-68**, есть ли по этому вопросу литературные данные и являются ли такие спектры УФ характеристичными для катионов железа и никеля в степени окисления +4?
- 7) Исходя из каких соображений были выбраны те или иные комплексы для изучения реакций окисления?
- 8) В спектрах УФ не приведены коэффициенты молярной экстинкции. Для комплекса **71** в Экспериментальной части указаны полосы поглощения 290 и 524 нм, а на Рис. 3.36 и 3.37 Обсуждения результатов показаны 291, 467, 545 нм. Также в работе присутствуют погрешности пунктуационного характера, порой встречаются не совсем правильно написанные или неудачные термины и выражения.

Совершенно очевидно, что приведенные замечания не снижают общего исключительно положительного впечатления от данной добротной работы, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, являющейся законченным исследованием, характеризующимся цельностью и внутренним единством.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Лесникова Владислава Константиновича «N-Гидроксिलированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Лесников Владислав Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.03 (1.4.3) – «Органическая химия»,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Аверин Алексей Дмитриевич



Подпись Аверина А.Д. удостоверяю:
И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук, профессор
Карлов Сергей Сергеевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: averin@org.chem.msu.ru

05 апреля 2024 г.