

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 24.04.2024 г. № 15

О присуждении Лесникову Владиславу Константиновичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*N*-Гидроксिलированные (макро)циклические полиамины: синтез и свойства» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 20 февраля 2024 г., протокол № 04, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Лесников Владислав Константинович 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова по направлению подготовки 04.04.01 Химия, диплом магистра № 107705 0077129, регистрационный номер 109962. Прошёл обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 16 сентября 2019 года по 16 сентября 2023 года, диплом № 107705 0001514. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), информатике (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем №9 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН в Лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем №9; научный руководитель — доктор

химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем №9 ИОХ РАН — Сухоруков Алексей Юрьевич.

**Официальные оппоненты:**

Федорова Ольга Анатольевна (доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук);

Аверин Алексей Дмитриевич (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии лаб. элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Толбиным Александром Юрьевичем (профессор РАН, д-р. хим. наук, гл. науч. сотр. ОСП ИФВБ ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН) указала, что диссертационная работа В.К. Лесникова по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями в Постановлениях Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426; 26.10.2023 г. № 1786), а ее автор, Лесников Владислав Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям

методологии органического синтеза, макроциклических соединений и их комплексов с ионами металлов.

На автореферат поступило **5 положительных отзывов**: от д.х.н. К.В. Боженко (профессор, главный научный сотрудник отдела строения вещества лаборатории структурной химии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии российской академии наук (ФИЦ ПХВ и МХ РАН)), от д.х.н. А.Г. Львова (заведующий лабораторией фотоактивных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН)), от д.х.н. В.А. Осянина (профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»), от д.х.н. П.В. Приходченко (заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), от к.х.н. А.Ю. Тимошкина (доцент, профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный университет»). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и сводятся к неполноте описания методов квантово-химических расчетов, нетривиальных обозначений конформаций, объяснения реакционной способности некоторых субстратов и обоснования выбора некоторых объектов исследования. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н., член-корр. РАН С.П. Громов (руководитель Центра фотохимии РАН), д.х.н. Хомутов А.Р. (вед. науч. сотрудник лаборатории молекулярных основ действия физиологически активных соединений ИМБ им. В.А. Энгельгардта РАН), д.х.н. Ферштат Л.Л. (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН), д.х.н., Верещагин А.Н. (зам. директора ИОХ РАН по научной работе, заведующий лабораторией углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова № 21 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **8 публикации**, в том числе **8 опубликованные работы по теме диссертации**, из которых **4 статьи в рецензируемых журналах** и **4 тезиса докладов на научных конференциях**.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. Lesnikov V.K. Crown-hydroxylamines are pH-dependent chelating N, O-ligands with a potential for aerobic oxidation catalysis / V.K. Lesnikov, I.S. Golovanov, Y.V. Nelyubina, S.A. Aksenova, A.Yu. Sukhorukov // Nature Communications. – 2023 – Т. 14, № 1 – С. 7673. (IF=16.6 Q WoS, Q1 SJR)
2. Lesnikov V.K. Piperazine-1,4-diol (PipzDiol): synthesis, stereodynamics and assembly of supramolecular hydrogen-bonded 2D networks / V.K. Lesnikov, Y.V. Nelyubina, A.Y. Sukhorukov // New J. Chem. – 2022 – Т. 46, № 42 – С. 20386–20394. (IF=3.3 Q WoS, Q2 SJR)
3. Golovanov I.S. Iron(IV) complexes with tetraazaadamantane-based ligands: synthesis, structure, applications in dioxygen activation and labeling of biomolecules / I.S. Golovanov, A.V. Leonov, V.K. Lesnikov, E.V. Pospelov, K.V. Frolov, A.A. Korlyukov, Y.V. Nelyubina, V.V. Novikov, A.Y. Sukhorukov // Dalton Trans. – 2022 – Т. 51, № 11 – С. 4284–4296. (IF=4.0 Q WoS, Q1 SJR)
4. Golovanov I.S. Revealing the Structure of Transition Metal Complexes of Formaldoxime / I.S. Golovanov, R.S. Malykhin, V.K. Lesnikov, Y.V. Nelyubina, V.V. Novikov, K.V. Frolov, A.I. Stadnichenko, E.V. Tretyakov, S.L. Ioffe, A.Y. Sukhorukov // Inorganic Chemistry. – 2021 – Т. 60, № 8 – С. 5523–5537. (IF=4.6 Q WoS, Q1 SJR)

**ПОСТАНОВИЛИ:**

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**Синтезированы N-гидроксилированные полиамины циклического и макроциклического рядов, изучены особенности их строения и химические свойства.**

Показано, что наличие гидроксигрупп у атомов азота принципиальным образом влияет на структуру и координационные свойства (макро)циклических полигидроксиламинов, а также на каталитическую активность их комплексов.

На основе реакции *N*-ацилоксилирования полиаминов ацилпероксидами разработан универсальный метод синтеза (макро)циклических полигидроксиламинов и их производных. Метод позволяет получать продукты с размерами кольца от 6 до 20 атомов и количеством *N*-гидроксигрупп от 2 до 5.

На примере 1,4-дигидроксипиперазина  $pipz(OH)_2$  и 1,4,8,11-тетрагидрокси-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана  $cyclam(OH)_4$  показана возможность образования со-кристаллов циклических полигидроксиламинов с органическими кислотами. Полученные со-кристаллы представляют собой двух- и трехмерные супрамолекулярные ансамбли, образованные сложной системой водородных связей.

Для солей макроциклического полигидроксиламина  $cyclam(OH)_4$  обнаружена таутомерия гидроксиламиновой группы, а также образование нетипичных для производных  $cyclam$  конформаций в кристаллическом состоянии.

Получен и структурно охарактеризован ряд комплексов переходных металлов (Ni, Cu, Zn, Mn) с макроциклическими полигидроксиламинами  $tacn(OH)_3$  и  $cyclam(OH)_4$ , в которых ион металла координирован атомами азота сразу нескольких *N*-гидроксигрупп (от 4 до 6). Обнаружено рН-зависимое поведение таких комплексов, причем тип координации при депротонировании *N*-OH групп не изменяется.

Получены и впервые структурно охарактеризованы никелевые и железные комплексы шестичленных циклических трис-гидроксиламинов: 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазинана и 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантиана. В этих комплексах ион металла координирован атомами кислорода трех депротонированных *N*-гидрокси-фрагментов, образуя адамантоидную структуру, принципиально отличающуюся от комплексов макроциклических полигидроксиламинов. Обнаружена уникальная особенность комплексов шестичленных циклических трис-гидроксиламинов — стабилизация металла (Fe, Ni) в нехарактерной степени окисления +4.

**Показана** высокая активность комплексов переходных металлов с циклическими полигидроксиламинами в аэробных каталитических реакциях окисления тиолов до дисульфидов (прототип промышленного процесса *Merox*) и окислительного гомо-сочетания гидразидов. Аналогичные комплексы макроциклических полиаминов проявляют значительно меньшую каталитическую активность.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**Исследована** реакция бензоилоксилирования вторичных аминов органическими ацил-пероксидами на примере циклических и макроциклических полиаминов. Выявлены оптимальные условия проведения реакции, а также изучены образующиеся побочные продукты. Показана универсальность данного подхода в синтезе полигидроксиламинов и их производных.

**Изучены** с помощью методов ЯМР, РСА и квантово-химических расчетов структуры *N*-бензоилокси и *N*-гидроксипроизводных циклических и макроциклических полиаминов, включая три-бензоилокси-*taen*, тетра-бензоилокси-*cyclam*, 1,4-дигидроксипиперазин (*pipz*(OH)<sub>2</sub>), 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазиан (*tan*(OH)<sub>3</sub>) и *cyclam*(OH)<sub>4</sub> в растворе и в кристаллическом состоянии. Выявлено образование нетипичных для данных макроциклов конформаций, внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

**Обнаружено**, что в растворе динамическое поведение полученных полигидроксиламинов связано с медленными процессами инверсии цикла и азота. В кристалле *cyclam*(OH)<sub>4</sub>·HCl, была обнаружена таутомеризация гидросиламиновой группы, ранее не наблюдавшаяся в органических гидросиламинах.

**Обнаружена** зависимость типа координации иона металла полученными полигидроксиламинами от размера цикла. Показана стабилизация нетипичных высоких степеней окисления переходных металлов при O-координации циклическими полигидроксиламинами.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:**

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ;
- ИК-спектроскопия;

- УФ-видимая спектроскопия;
- циклическая вольт-амперометрия;
- Мёссбауэровская спектроскопия;
- квантово-химические расчеты;
- традиционные экспериментальные методы органической химии.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**Предложен** двухстадийный универсальный метод синтеза *N*-гидроксипроизводных циклических и макроциклических полиаминов, заключающийся в многократном *N*-ацилоксилировании вторичных аминов дибензоилпероксидом, с последующим удалением сложноэфирной группы. **Получен** и охарактеризован ряд циклических и макроциклических полигидроксиламинов и их *N*-бензоилокси производных, включая соединения с размером кольца от 6 до 20 атомов и количеством атомов азота от 2 до 5.

**Получены** со-кристаллы *pipz*(OH)<sub>2</sub> и *cyclam*(OH)<sub>4</sub> с органическими кислотами, и показано, что введение гидрокси-группы к азоту в циклических и макроциклических полиаминах имеет значительное влияние на характер возникающих водородно-связанных структурных мотивов.

**Получены** и структурно охарактеризованы комплексы переходных металлов (железо, никель) с 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазином (*tan*(OH)<sub>3</sub>). Показано, что в этих комплексах депротонированный лиганд координирует металл тремя атомами кислорода, при этом металл имеет степень окисления +4, нетипичную для комплексов железа и никеля с органическими лигандами. Примечательно, что образование этих устойчивых комплексов высоковалентных металлов из соответствующих солей Fe(III) и Ni(II) протекает при окислении воздухом.

**Получены** комплексы переходных металлов (Cu, Ni, Mn, Zn) с макроциклическими полигидроксиламинами — *tacn*(OH)<sub>3</sub> и *cyclam*(OH)<sub>4</sub>. Никелевые комплексы проявили способность к депротонированию, с образованием устойчивой хелатной структуры, напоминающей диоксимат никеля (II). При депротонировании лиганда ион металла сохраняет координацию с атомами азота, а комплекс не разрушается даже в сильнощелочной среде.

**Обнаружена** высокая каталитическая активность комплексов переходных металлов с циклическими и макроциклическими полигидроксиламинами в реакциях аэробного окисления тиолов (промышленный процесс Mercox) и гидразидов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  в том числе и двумерные эксперименты, элементный анализ, масс-спектрометрия, ИК и УФ-видимая спектроскопия, Мёссбауэровская спектроскопия, квантово-химические расчеты и рентгеноструктурный анализ. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

**Теоретическая интерпретация** полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

**Личный вклад автора** состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме исследования, выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении, очистке образующихся соединений, проведении физико-химических и спектральных методов анализа, доказательства строения и описания с их помощью полученных соединений. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и участвовал в подготовке к публикации научных статей по выполненным исследованиям.

**Диссертационный совет** пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработан метод синтеза макро(циклических) поли-гидроксиламинов и их производных и исследованы их химические и физико-химические свойства на примере изучения структуры, со-кристаллизации с органическими кислотами, комплексообразования и катализа. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного 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,



26.10.2023 г. №1786 и диссертационный совет принял решение присудить Лесникову Владиславу Константиновичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.3. – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН

д.х.н.



А. Н. Верещагин

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

24 апреля 2024 г.