

**Заключение диссертационного совета 01.4.001.91**  
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук.  
Решение диссертационного совета от «19» марта 2025 г.,  
протокол № 058/ПР-19032025 о присуждении  
Лимареву Илье Павловичу, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, строение и направленная рёберная функционализация клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) под действием N-, S-, O-содержащих моно- или динуклеофилов» по специальности 1.4.1 (неорганическая химия) принята диссертационным советом 01.4.001.91 к защите 12 февраля 2025 года, протокол № 057/ПР-12022025.

Соискатель – Лимарев Илья Павлович, 1995 года рождения, в 2018 году закончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева". В 2019 году был принят на работу в Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Соискатель работает в Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН в должности младшего научного сотрудника. Диссертация была выполнена там же.

*Научный руководитель:*

Волошин Ян Зигфридович, доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

*Официальные оппоненты:*

- Буслаева Татьяна Максимовна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

- Ковальчукова Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию, представленную соискателем. В отзывах оппонентов оценена актуальность избранной темы, степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированной в диссертации, их достоверность и новизна.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ).

Ведущая организация предоставила положительный отзыв на рассматриваемую диссертацию, в котором отражена значимость полученных автором диссертации результатов для развития неорганической и координационной химии, оценена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены рекомендации по их использованию.

В отзывах официальных оппонентов и ведущей организации приведено заключение о соответствии диссертации критериям, изложенным в пп. 2.1-2.5. Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., а также заключение о том, что ее автор достоин присуждения искомой степени.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывался профилем их специализации, близкой к теме диссертации, а именно - в области неорганической и координационной химии, химии металлоорганических соединений различных классов, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях в области, близкой к диссертационному исследованию и широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов рассматриваемой диссертационной работы.

Диссертационная работа Лимарева И.П. соответствует пп. 1-3, 5-7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: был получен ряд новых гибридных рёберно-функционализированных трис- $\alpha$ -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными и полиароматическими группами, а также полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных. Полученные фенантренилсодержащие клатрохелатные комплексы железа(II) и кобальта(II) являются перспективными соединениями для их иммобилизации на поверхность практически важных углеродных материалов. Также установлено, что все полученные серо- и азотсодержащие клатрохелаты этих 3d-металлов с терминальными полиароматическими группами являются электрокатализаторами реакции выделения водорода (РВВ)  $2H^+/H_2$ . Достоверность результатов работы была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа (мультиядерная ЯМР спектроскопия на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$ , масс-спектрометрия методом MALDI TOF, элементный анализ и ЭСП). Установлены состав и строение 34 впервые полученных функционализированных клатрохелатов железа и кобальта(II), кристаллическая и молекулярная структура 15 из которых была установлена методом РСА, синтетические методики приводят к хорошо воспроизводимым результатам. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

Диссертационная работа Лимарева И.П. соответствует пп. 1–3, 5–7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе 5 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты на диссертационных советах ИОНХ РАН по соответствующей специальности:

1. G.E. Zelinskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, I.P. Limarev, A.A. Pavlov, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Iron(II) clathrochelate with terminal triple  $C\equiv C$  bond and its carboranoclathrochelate derivative with a flexible linker between the polyhedral cages: synthesis and X-Ray structure. // Chem. Select, 2019, v. 4, p. 11572– 11577, DOI: 10.1002/slct.201902888

2. G.E. Zelinskii, I.P. Limarev, A.V. Vologzhanina, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, A.S. Chuprin, M.A. Vershinin, S.V. Dudkin, Y.Z. Voloshin. Synthesis and structure of the bis- and tris-polyhedral hybrid carboranoclathrochelates with functionalizing biorelevant substituents – the

derivatives of propargylamine iron(II) clathrochelates with terminal triple  $C\equiv C$  bond(s). // *Molecules*, 2021, v. 26, p. 3635, DOI: 10.3390/molecules26123635

3. I.P. Limarev, G.E. Zelinskii, D.O. Mosov, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Multistep synthesis, reactivity and X-ray structure of the anisole-terminated iron(II) polyhalogenoclathrochelates and their monoribbed-functionalized macrobicyclic derivatives. // *Trans. Met. Chem.*, 2022, v. 47, p. 321 – 331, DOI: 10.1007/s11243-022-00515-6

4. I.P. Limarev, G.E. Zelinskii, S.A. Belova, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Monoribbed-functionalized macrobicyclic iron(II) complexes decorated with terminal reactive and vector groups: synthetic strategy, chemical transformations and structural characterization. // *Chin. J. Chem.*, 2022, v. 40, p. 2089 – 2105, DOI: 10.1002/cjoc.202200191

5. I.P. Limarev, S.A. Belova, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, Y.H. Budnikova, V.V. Khrizanforova, G.K. Sterligov, S.A. Grigoriev, S.Yu. Kottsov, M.A. Teplonogova, V.K. Ivanov, A.G. Dedov, Y.Z. Voloshin. In a search of the single-atom electrocatalysts for hydrogen production: the first sulfur-free mono- and diphenanthrenyl-terminated iron and cobalt(II) clathrochelates versus their thioanalogs. // *Proc. Saf. Env. Protec.*, 2024, v. 192, p. 285 – 299, DOI: 10.1016/j.psep.2024.10.030

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов от следующих организаций:

- ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (д.х.н. М.А. Шестопалов),
- ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского (д.х.н. Баранин С.В.)
- ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина (д.х.н., проф. РАН Мартынов А.Г., к.х.н. Поливановская Д.А.)
- ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова (к.х.н. Гагиева С.Ч.)

Все поступившие отзывы- положительные.

Диссертационный совет считает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором

исследований решены такие важные задачи современной неорганической химии, как:

- получены новые трис- $\alpha$ -диоксиматы железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях и изучена их реакционная способность;

- разработаны новые методы и методики направленного синтеза рёберно-функционализированных трис- $\alpha$ -диоксиматов железа и кобальта(II) с терминальными фенантренильными группами;

- разработаны методы и методики синтеза гибридных карборанилкатрохелатов железа(II);

- с использованием современных физических и физико-химических методов исследования (в том числе РСА), установлены состав и структура 34 полученных новых клеточных комплексов железа и кобальта(II)

- установлено, что все полученные серо- и азотсодержащие катрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами являются электрокатализаторами РВВ.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация представляет собой самостоятельное, законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- методики синтеза новых катрохелатных комплексов железа(II) с терминальными карборанильными группами.

- методики синтеза новых азот- и серосодержащих катрохелатных комплексов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами в их функционализирующих заместителях.

- методики синтеза полигалогенокатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных.

- данные о составе, пространственной и электронной структуре полученных катрохелатных и гибридных комплексов с использованием современных физических и физико-химических методов исследований.

Диссертационный совет считает, что диссертация Лимарева И.П. соответствует критериям, установленными пп. 2.1-2.5. Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

На заседании от «19» марта 2025 г. диссертационный совет принял решение **присудить** Лимареву И.П. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.1- неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационного совета в количестве **11** человек, из них **10** докторов наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из **14** человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0 (нет)** человек, проголосовали:

За – **11 (одиннадцать)** против – **нет (нет)**, воздержались – **нет (нет)**.

Протокол счётной комиссии № 59/ПР-19032025

Председатель диссертационного совета 01.4.001.91,

чл.-корр. РАН



Жижин К.Ю.

Ученый секретарь диссертационного совета 01.4.001.91,

к.х.н.

Бузанов Г.А.

«19» марта 2025 г.