

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Шмелева Максима Андреевича на тему
«ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ
Cd(II) С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Диссертационная работа Шмелева Максима Андреевича посвящена синтезу и исследованию свойств полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия. Анализ литературы показывает, химия карбоксилатов кадмия исследована гораздо слабее, чем химия карбоксилатов 3d-металлов. В Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, где выполнялась данная диссертационная работа, недавно были осуществлены исследования пивалатных комплексов кадмия. Они показали, что наряду с образованием аналогов известных комплексов 3d-металлов достаточно часто наблюдается образование соединений иного строения. Параллельно с выявлением новых типов карбоксилатных комплексов кадмия возникают вопросы о возможности существования таких соединений у 3d-металлов или о причинах их отсутствия. Таким образом, исследование карбоксилатов кадмия является **актуальной задачей** с точки зрения получения новых сведений о химии этого металла и с точки зрения нахождения перспективных направлений исследований в химии карбоксилатов в целом. Исследование комплексов с анионами ароматических монокарбонновых кислот позволит получить существенно более полную картину о химии карбоксилатов в целом. **Актуальность** исследования комплексов гомометаллических комплексов кадмия и его гетерометаллических комплексов, в которых он сочетается с атомами лантанидов, связаны еще и с прикладными задачами получения фотолюминесцентных материалов.

Работа состоит из шести глав, представляющих основное содержание работы, и содержит 183 страницы, 99 рисунков, 26 таблиц, 13 схем.

Цели и задачи. Целью исследования являлось получение гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II) с анионами монокарбонновых кислот с различными ароматическими заместителями и N-донорными лигандами (монодентатными, хелатирующими, мостиковыми), анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на структуру и свойства образующихся соединений, исследование люминесцентных свойств полученных Ln-Cd (Ln(III)= Eu, Tb, Gd) гетерометаллических комплексов. Для достижения поставленной цели автором были решены следующие **задачи**:

- Синтез гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия с анионами 3,5-ди-третбутилбензойной кислоты с различными N-донорными ароматическими лигандами;
- Синтез гетерометаллических комплексов кадмия с анионами ароматических кислот, не имеющих объемных заместителей: бензойной, 4-трифторметилбензойной и 2-фуранкарбоновой кислот;
- Синтез гомо- и гетерометаллических пентафторбензоатных, 2,3,4,5-тертафторбензоатных и пентафторфенилацетаных комплексов кадмия с различными N-донорными ароматическими лигандами;
- Синтез пентафторбензоатных комплексов цинка, необходимых для сравнения с кадмиевыми аналогами;
- Установление молекулярного строения полученных соединений. исследование фотолюминесцентных свойств.

Научная новизна работы подтверждается тем, что диссертант синтезировал и структурно охарактеризовал 70 новых гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия, 6 комплексов цинка и 1 комплекс тербия с анионами ароматических монокарбоновых кислот, из которых 64 соединения охарактеризованы методом РСА. Получен ряд новых гомометаллических комплексов кадмия, часто имеющих очень неожиданное необычное строение. Особенно интересно получение серий гетерометаллических Cd-Ln комплексов с анионами 3,5-ди-трет-бутилбензойной и пентафторбензойной кислот. Выбор этих двух кислот во многом определил успешность работы и ее научную новизну. Гетерометаллические Cd-Ln комплексы с анионами бензойной, 2-фуранкарбоновой, 4-трифтометилбензойной, 2-фуранкарбоновой и пентафторфенилуксусной кислот были представлены небольшими сериями или единичными комплексами. Эти соединения помогли диссертанту проиллюстрировать то, что два основных аниона в его работе, 3,5-ди-трет-бутилбензилкарбоксилат и пентафторбензолкарбоксилат, показывают две крайние ситуации в химии карбоксилатов с анионами ароматических кислот.

Наиболее интересны результаты, относящиеся к синтезу новых типов координационных пентафторбензоатных полимеров. Пример получения для одного и того же состава Cd-Ln молекулярного комплекса и координационного полимера является достаточно редким примером того, что более известно как аллотропные модификации элементов или супрамолекулярная изомеризация. На примере 3,5-ди-трет-бутилбензойных комплексов диссертантом проиллюстрированы особенности химии карбоксилатов кадмия, связанные с его способностью проявлять координационное число 7 даже при координации пространственно затрудненных лигандов. Получен новый тип линейного гетерометаллического

карбоксилатного комплекса $[Ln_2Cd_2(phen)_4(pfbnz)_{10}]$, в котором к каждому из четырех атомов металла координирована молекула phen. Обнаружена интересная способность пентафторбензоатных анионов образовывать гетеролептические комплексы, в которых они сочетаются с анионами бензойной и 2-фуранкарбоновой кислоты с соотношением 1:1.

Практическая значимость работы подтверждается разработкой эффективных методик синтеза новых координационных соединений. Продемонстрирована перспективность получения гетерометаллических комплексов для усиления фотолюминесцентных свойств ионов лантанидов в их составе: эффективность сенсбилизации ионов европия достигает 75%, а квантовые выходы - 55% для европийсодержащих и 64% для тербийсодержащих комплексов.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных научных журналах из списка ВАК и тезисы 8 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Достоверность полученных результатов подтверждается тем, что молекулярная структура всех новых соединений установлена методом РСА. Фазовая чистота всех соединений подтверждена рентгенофазовым и элементным анализом. Данные нескольких независимых методов исследования согласуются между собой.

Литературный обзор позволил автору убедительно показать актуальность своей работы и выбор объектов исследования. Можно полностью согласиться с выводом диссертанта о недостаточной изученности химии карбоксилатов кадмия.

В разделе, посвященном исследованию 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных комплексов кадмия показано, что использование анинов ароматической монокарбоновой кислоты с пространственно затрудненными заместителями приводит к формированию Cd-Ln металлокарбоксилатного остова геометрия которого полностью задается карбоксилатными анионами. Наблюдается образование только трехъядерных комплексов типа Cd_2Ln , большая длина связей атома кадмия с атомами донорного окружения и способность проявлять координационные числа больше шести позволила выделить соединения, в которых по сравнению с аналогичными комплексами 3d-металлов наблюдалось достраивание координационного окружения кадмия молекулами воды или этанола. Особенно необычен пример получения 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатного Cd-Ln комплекса, в котором к каждому атому кадмия координированы две молекулы 2,4-лутидина.

Переход к анионам бензойной, 2-фуранкарбоновой, 4-тифтометилбензойной, 2-фуранкарбоновой кислот позволил уменьшить

стерические напряжения в гетерометаллических комплексах, что сразу проявилось в образовании четырехъядерных Cd_2Ln_2 комплексов.

Аналогичные Cd_2Ln_2 и Zn_2Ln_2 комплексы образовывались и в пентафторбензоатных системах. Однако в химии гомо- и гетерометаллических пентафторбензоатных комплексов кадмия диссертантом было обнаружено много новых соединений, часто необычного строения. Он справедливо заключил, что движущей силой наблюдаемых явлений являются стэкинг-взаимодействия пентафторфенильных заместителей и ароматических гетероциклических N-донорных лигандов.

В целом картина химии карбоксилатов кадмия с анионами ароматических монокарбоновых кислот получилась достаточно полная, а сделанный диссертантом выбор конкретных объектов следует отметить как несомненное достоинство работы. Использование отдельных примеров комплексов цинка позволило показать в ряде случаев большую перспективность комплексов кадмия для получения фотолюминесцентных материалов.

При чтении работы возникло несколько замечаний и вопросов:

- Вероятно объем исследований 3,5-ди-трет-бутилбензоатных комплексов можно было бы существенно сократить и уделить несколько больше внимания пентафторфенилацетатным комплексам.
- Для синтезов 3,5-ди-трет-бутилбензоатных комплексов, которые требовали избытка некоторых реагентов и были чувствительны к присутствию молекул координирующего растворителя может быть следовало бы предложить подходы механохимического синтеза.
- Если при синтезе тетрафторбензоатных комплексов кадмия была столь очевидна роль воды, то что помешало автору провести аналогичные синтезы в безводных условиях?
- В работах коллектива, где выполнялась эта диссертационная работа, сообщалось об устойчивости гетерометаллических карбоксилатных комплексов по отношению к избытку монодентатных и даже хелатирующих производных пиридина. Почему диссертант не прокомментировал тогда странные случаи разрушения гетерометаллических пентафторбензоатных комплексов?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и в значительной мере являются пожеланиями.

Автореферат диссертации отражает содержание диссертации. Представленные в работе результаты опубликованы в журналах. Публикации автора демонстрируют его хороший профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Шмелева Максима Андреевича полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
ведущий научный сотрудник лаб. №13
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН



Вацадзе Сергей Зурабович

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:
Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И.К. Коршевец

119991, Москва, Ленинский просп., 47
30 сентября 2020 г.

Сведения об оппоненте
по диссертационной работе Шмелева Максима Андреевича на тему
**«Полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы Cd(II) с анионами
ароматических монокарбоновых кислот»**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Вацадзе Сергей Зурабович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 - Органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Подразделение	Лаборатория №13
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский пр-т., 47, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Телефон	+7(903)7487892
Адрес электронной почты	zurabych@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Piperazine-based N4-type 16-membered macroheterocycles and their Nickel(II) complexes / <u>Vatsadze S.Z.</u>, Krut'Ko D.P., Blake A.J., Mountford P. // <i>Macroheterocycles</i>. – 2007. – V. 10 – I 1 – 98. 2. Copper-Bispidine Complexes: Synthesis and Complex Stability Study / Medved'Ko A.V., Egorova B.V., Komarova A.A., Rakhimov R.D., Krut'Ko D.P., Kalmykov S.N., <u>Vatsadze S.Z.</u> // <i>ASC Omega</i>. – 2016. – V. 1 – I 5 – 854. 3. In- situ preparation of palladium nanoparticles loaded ferrocene based metal-organic framework and its application in oxidation of benzyl alcohol / Liu, J., Yu, H., Wang L., Deng, Z., <u>Vatsadze S.Z.</u> // <i>Journal of Molecular Structure</i> – 2019. – V. 1198 – 126895. 4. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N-(aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Material / Kovalenko A., Rublev P.O., Tcelykh L.O., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Burlov A.S., Vashchenko A.A., Marciniak L., Magerramov A.M., Shikhaliyev N.G., <u>Vatsadze S.Z.</u>, Utochnikova V.V. // <i>Chemistry of Materials</i> – 2019. – V. 31 – I 3 – 759. 5. Coordination polymers of silver(I) with ditopic cross-conjugated dienone / Aly A.A.M., Vatsadze S.Z., Walfort B., Ruffer T., Lang H. // <i>Russian Journal of</i>

	<p>Inorganic Chemistry – 2017. – V.62, I.12, T. 1584.</p> <p>6. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application / Koshelev D.S., Chikineva, T.Y., Kozhevnikova V.Y., Medvedko A.V., Vashchenko A.A., Goloveshkin A.S., Tymbarenko D.M., Averin A.A., Meschkov A.f, Schepers U.f, Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V. / Dyes and Pigments – 2019. – V.170 – 107604.</p> <p>7. Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging / Utochnikova V.V., Koshelev, D.S., Medvedko A.V., Kalyakina A.S., Bushmarinov I.S., Grishko A.Y., Schepers U., Bräse S.d, Vatsadze S.Z. / Optical Materials – 2017. – V. 74 – 191.</p> <p>8. Fluorinated tetraketone derivatives of N-substituted carbazoles and their Eu(III) complexes for fluorescence immunoassay / Chemistry of Heterocyclic Compounds – 2018. – V. 54 – 528.</p>
--	---

Ученый секретарь ИОХ
им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н.



Коршевец И. К.