


«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН Ю. Жижин



2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы Cd(II) с анионами ароматических монокарбоновых кислот» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2016-2020 гг. соискатель Шмелев Максим Андреевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с сентября 2016 года и в должности младшего научного сотрудника с октября 2019 года.

Научные руководители –

доктор химических наук, профессор Сидоров Алексей Анатольевич, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Кандидат химических наук Гоголева Наталья Вячеславовна, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Шмелева М.А. носит фундаментальный характер и посвящена исследованию формирования гомо- и гетерометаллических соединений Cd(II) и 4f металлов с анионами ароматических монокарбоновых кислот и N-донорными

лигандами, изучению их строения и свойств. Карбоксилатные комплексы 3d- и 4f-металлов используются для получения мономолекулярных магнитов, катализаторов, для решения задач фотовольтаики и фотолюминесценции. В рамках работы осуществлен анализ литературных данных по методам синтеза, структурным особенностям и физико-химическим свойствам комплексам Cd(II) и их отличие от соединений 3d металлов.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза и выделения новых соединений. Разработанные методики синтеза позволили получить ряд новых карбоксилатных комплексов кадмия, цинка и гетерометаллических Cd-Ln, Zn-Ln. Использование современных методов анализа позволило изучить строение и люминесцентные свойства полученных соединений.

В диссертации Шмелева Максима Андреевича «Полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы Cd(II) с анионами ароматических монокарбоновых кислот» поставлены и решены актуальные задачи неорганической химии. Получен ряд новых гомо- и гетерометаллических комплексов с анионами ароматических монокарбоновых кислот. Показано влияние нековалентных взаимодействий на структуру и состав образующихся комплексов.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы, исследование образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а также исследование чистоты образцов методом монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Все синтезированные новые соединения охарактеризованы методом РСА. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся. Данные нескольких независимых методов исследования согласуются между собой, в работе использовано современное оборудование.

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

Новизна и практическая значимость исследования.

Получена серия гетерометаллических 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных комплексов на основе металлофрагментов $\{LnCd_2(dtbbnz)_7\}$ и $\{LnCd_2(dtbbnz)_6(NO_3)\}$, в которых атом лантанида является центральным и координационное окружение атомов кадмия достраивается двумя или тремя донорными атомами нейтральных *O*- или *N*-донорных монодентатных, мостиковых или хелатирующих лигандов. Геометрия металлоостова во всех соединениях остается практически неизменной. Впервые на примере соединения $[LnCd_2(2,4-lut)_4(dtbbnz)_7]$ зафиксирована координация двух молекул α -замещенного пиридина (2,4-лутидина) к одному атому металла в полиядерном карбоксилатном комплексе.

Установлено, что гомометаллические пентафторбензоатные комплексы с 2,4-lut, изохинолином (iquin), 1,10-фенантролином (phen) являются координационными полимерами: $[Cd(2,4-lut)(pfbnz)_2]_n$, $[Cd(iquin)_2(H_2O)(pfbnz)_2]_n$, $[Cd(phen)(pfbnz)_2]_n$. Тогда как в случае кадмия с анионами 2,3,4,5-тетрафторбензойной и пентафторфенилуксусной кислот, а также пентафторбензоатов цинка, в аналогичных условиях кристаллизуются

только молекулярные комплексы. Реакция пентафторбензоата кадмия с 7,8-бензохинолином (bquin) приводит к образованию ионного соединения $[\text{Cd}(\text{pfbnz})_3]_n \cdot n\text{Hbquin}^+$, в котором заряд анионного полимера компенсируют катионы 7,8-бензохинолиния.

Получена серия гетерометаллических пентафторбензоатных координационных полимеров $[\text{Ln}_2\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8]_n$ ($\text{L} = 3$ -этинилпиридин), $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$ и $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$ ($\text{L} = \text{phen}$, 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, пиразино[2,3-f][1,10]фенантролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин). В полученных соединениях наблюдается параллельная ориентация пентафторфенильных заместителей и ароматических фрагментов *N*-донорных лигандов или катиона Hbquin^+ . При использовании пиридина, 2-фенилпиридина, 2,2'-дипиридила, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, 2,2':6',2''-терпиридина в аналогичных условиях формируются молекулярные комплексы $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]$ и $[\text{CdLn}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_6(\text{NO}_3)]_n$.

Впервые для гетерометаллических карбоксилатов показано, что в зависимости от условий кристаллизации может быть получен молекулярный комплекс $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$ или координационный полимер такого же состава $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$. Для гетерометаллических комплексов цинка удалось выделить только молекулярный комплекс $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$, структурный аналог $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$.

Получен новый тип линейного гетерометаллического карбоксилатного комплекса $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{pfbnz})_{10}]$, в котором к каждому из четырех атомов металла координирована молекула phen.

Установлено, что пентафторбензоатные анионы способны образовывать гетеролептические комплексы, в которых они сочетаются с анионами бензойной и 2-фуранкарбоновой кислоты с соотношением 1:1.

На примере комплексов с анионами 2-фуранкарбоновой и фторзамещенных ароматических карбоновых кислот продемонстрирована перспективность получения гетерометаллических комплексов для усиления фотолюминесцентных свойств ионов лантанидов в их составе: эффективность сенсбилизации ионов европия достигает 75%, квантовые выходы достигают 55% для европийсодержащих и 64% для тербийсодержащих комплексов.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке методик синтеза 70 новых гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия, 6 комплексов цинка и 1 комплекс тербия с анионами ароматических монокарбоновых кислот, из них 64 соединения охарактеризованы методом РСА. Для ряда синтезированных соединений проведены исследования люминесцентных свойств и определение квантовых выходов фотолюминесценции.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Шмелева Максима Андреевича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включенных ВАК России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и 8 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

1. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, Д.А. Макаров, М.А. Кискин, И.А. Якушев, Ф.М. Долгушин, Г.Г. Александров, Е.А. Вараксина, И.В. Тайдаков, Е.В. Александров, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Координац. химия. – 2020. – №1. – С. 1.

2. М.А. Шмелев, Н. В. Гоголева, Ф. М. Долгушин, К. А. Лысенко, М. А. Кискин, Е. А. Вараксина, И. В. Тайдаков, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко // Координац. химия – 2020. – №7. С.437.

3. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, Г.Н. Кузнецова, М.А. Кискин, Ю. К. Воронина, И.А. Якушев, Т.М. Иванова, Ю.В. Нелюбина, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Координац. химия – 2020. – С. 497.

4. Maxim A. Shmelev, Natalia V. Gogoleva, Alexey A. Sidorov, Yulia A. Nelyubina, Fyodor M. Dolgushin, Julia K. Voronina, Mikhail A. Kiskin, Grigory G. Aleksandrov, Evgenia A. Varaksina, Ilya V. Taydakov, Igor L. Eremenko // Chemselect – 2000. - V.5. – I.28. – P. 8475.

5. М. А. Шмелев, Ю. К. Воронина, Н. В. Гоголева, А. А. Сидоров, М. А. Кискин, Ф. М. Долгушин, Ю. В. Нелюбина, Г. Г. Александров, Е. А. Вараксина, И. В. Тайдаков, И. Л. Еременко // Изв. АН. Сер. хим – 2020 – № 8 – С. 1544.

Тезисы докладов на международных конференциях

1. М.А. Shmelev, D.A. Makarov, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, F.M. Dolgushin, Yu.V. Nelyubina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, I.L. Eremenko. Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures), 16-21 September 2019, Nizhny Novgorod, Russia, Book of abstracts, P. 169.

2. М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, А.А. Сидоров, М.А. Кискин, Ф.М. Долгушин, Е.А. Вараксина, И.В. Тайдаков, И.Л. Ерёменко. VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 10–13 апреля 2018, г. Москва. Сборник тезисов, С. 94.

3. М. А. Shmelev, N. V. Gogoleva, A. A. Sidorov, M. A. Kiskin, Yu. V. Nelyubina, F. M. Dolgushin, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, I. L. Eremenko. Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «INORGCHEM 2018», 17-21 сентября 2018 г., г. Астрахань. Сборник тезисов, С. 272.

4. М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, Н.В. Гоголева. II Байкальская школа-конференция по химии, 24-28 сентября 2018 г., г. Иркутск. Сборник тезисов, С. 88.
5. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, М.А. Кискин. X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», 4-7 апреля 2017, г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов, С. 125.
6. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, М.А. Кискин. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, 11–14 апреля 2017, г. Москва. Сборник тезисов, С. 235.
7. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, М.А. Кискин, А.А. Сидоров. IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2017, 21-26 мая 2017, г. Новосибирск. Сборник тезисов, С. 94.
8. М.А. Shmelev, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, Yu.V. Nelyubina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, I.L. Eremenko. «27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry», October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. Book of abstracts, P. P.161.

Таким образом, диссертация Шмелева Максима Андреевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для неорганической химии – получение гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II) с анионами монокарбоновых кислот с различными ароматическими заместителями и N-донорными лигандами различной природы (монодентатными, хелатирующими, мостиковыми), анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на структуру и свойства образующихся соединений, исследование люминесцентных свойств полученных Ln-Cd гетерометаллических комплексов.

Диссертационная работа М.А. Шмелева полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

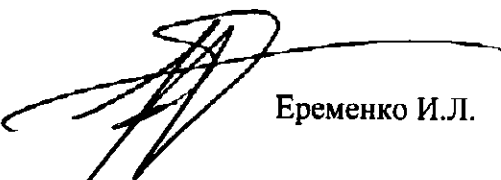
Диссертационная работа «Полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы Cd(II) с анионами ароматических монокарбоновых кислот» Шмелева Максима Андреевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений от 3 августа 2020 г. Присутствовало на заседании 17 человек, из них докторов химических наук – 3, кандидатов химических наук – 6, кандидатов физико-математических наук -1.

Результаты голосования: «за» – 17 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Протокол № 94 от 3 августа 2020 г.

Председатель коллоквиума, заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик



Еременко И.Л.

Секретарь коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, кандидат химических наук



Бажина Е.С.