

ОТЗЫВ  
официального оппонента о диссертационной работе  
Шмелева Максима Андреевича

**«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.

Классическим направлением исследований научной школы Лаборатории химии полиядерных координационных соединений является синтез гетерометаллических комплексов на основе анионов моно- и дикарбоновых кислот. Диссертационная работа Шмелева Максима Андреевича посвящена синтезу и исследованию строения и свойств карбоксилатных комплексов кадмия. Работа является цельным завершенным исследованием, которое опирается на опыт его коллег и предшественников и вносит много нового в данную область координационной химии.

**Актуальность** работы не вызывает сомнений, поскольку широкое использование карбоксилатов в самых различных исследованиях, в том числе, в направлении, связанном с синтезом металло-органических каркасных полимеров свидетельствует, о высокой актуальности фундаментальных исследований в области координационной химии карбоксилатных комплексов.

**Научная новизна** работы подтверждается большим количеством синтезированных новых карбоксилатных комплексов кадмия и установлением их молекулярной и кристаллической структуры. Впервые показана возможность направленного синтеза гетерометаллических соединений кадмия с РЭ без использования сольваттермального синтеза, описанного у зарубежных исследователей. Все полученные новые комплексы группируются в серии соединений, которые обеспечивают последовательное решение поставленных в работе задач. Отдельно следует отметить получение необычных пентафторбензоатных гомо- и гетерометаллических комплексов. Диссиденту удалось получить, кроме аналогов известных комплексов 3d-металлов, новые структурные типы.

**Практическая значимость** подтверждается разработкой надежных методик синтеза новых координационных соединений кадмия. Изучение закономерностей образования полученных гетерометаллических комплексов

важно для создания фотолюминесцентных материалов и металл-органических каркасных полимеров.

В начале работы представлен достаточно подробный литературный обзор, который посвящен описанию строения охарактеризованных методом РСА гетерометаллических комплексов, содержащих атомы лантаноидов и кадмия. Составлена удобная схема условных обозначений лигантов, что существенно облегчает чтение текста. Можно сделать вывод, что диссертант весьма глубоко проанализировал уровень исследованности в той области координационной химии, где планировалось выполнение работы.

В работе представлены три неравноценных по объему исследования серии соединений и несколько отдельных комплексов, которые, тем не менее, не выпадают из общей логики работы. Неравноценность упомянутых серий полностью оправдана и подчинена рациональному решению поставленных задач. Следует отметить достаточно большой объем материала, который включен в диссертацию. При этом она написана достаточно лаконично и хорошо структурирована.

Раздел, посвященный синтезу и исследованию 3,5-ди-трет-бутилбензоатных комплексов демонстрирует подходы координационной химии при использовании пространственно затрудненных органических лигандов. Полученные гетерометаллические кадмий-лантанидные комплексы имели стерически напряженный металлоостов, что обеспечивало постоянство его геометрических характеристик, независимо от геометрии и природы нейтральных лигандов, достраивающих координационное окружение атомов кадмия, а в некоторых случаях и атомов лантанидов.

Переход к плоским компактным ароматическим заместителям карбоксилатных анионов показал возможность получения более разнообразных по строению комплексов по сравнению с 3,5-ди-трет-бутилбензоатами.

Вероятно, диссертант полностью прав в том, что не стал получать большие серии соединений с анионами 2-фуранкарбоновой, бензойной и 4-трифторметилбензойной кислот, а ограничился необходимыми ему единичными примерами. Он переключился на возможности, которые дают стэкинг-взаимодействия ароматических фрагментов. Причем выбрал наиболее сильные из известных: между перфторированными и нефтоторированными ароматическими соединениями. Такие взаимодействия проявляются достаточно разнообразными способами, при условии, когда фрагменты являются ароматическими лигандами различной природы. Раздел диссертационной работы, посвященный синтезу и исследованию пентафтобензоатных комплексов, является наиболее интересным, при этом он очень хорошо сочетается с другими полученными результатами и позволяет получить достаточно полное представление о способах

получения и строении комплексов кадмия с анионами ароматических монокарбоновых кислот.

Среди пентафторбензоатных комплексов следует отметить серию необычных гомометаллических координационных полимеров и серию гетерометаллических Cd-Ln координационных полимеров. Удивительным фактом является получение для одного и того же гетерометаллического состава и молекулярного комплекса, и координационного полимера.

Получение гетеролептических комплексов показывает и другие направления создания координационных полимеров с анионами пентафторбензойной кислоты. А «тривиальное» на первый взгляд строение пентафторфенильных комплексов дает повод для решения новых сложных синтетических задач.

Автором был синтезирован ряд моноядерных и полиядерных комплексов кадмия. Детальный анализ структур полученных соединений позволяет выделить металлофрагмент, состоящий из атома металла с двумя хелатно-связанными анионами карбоновых кислот и двумя координированными монодентандными лигандами (молекулы воды, пиридина и д.р) или хелатным бидентантным лигандом (фенантролин, бипиридил). Его взаимодействие с устойчивым металлоостовом  $\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CR})_6$ , содержащим 4 мостиковые и 2 терминальные карбоксильные группы, часто приводит, как показывает автор, к образованию тетраядерных комплексов состава  $\text{Cd}_2\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_n$  ( $\text{L}$  – моно- и бидентантные лиганды) или полимеров на их основе. Стоит отметить, что в реакции нитратов лантаноидов с карбоксилатами кадмия преимущественно образуются трехядерные гетерометаллические комплексы  $[\text{Cd}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)\text{L}_n]$ . В ряде случаев при использовании в качестве исходных соединений карбоксилатов лантаноидов образуются трехядерные гетерометаллические комплексы  $[\text{Cd}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_7\text{L}_n]$ .

Всего в результате проведенных исследований описано 70 новых соединений кадмия с анионами монокарбоновых кислот, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

В работе использованы современные физические методы анализа: РСА, ИК-, УФ-спектроскопии. Представленная экспериментальная часть позволяет убедиться в том, что достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Так же четко изложены выводы и приведен список литературы.

При чтении работы возникло несколько замечаний:

1. Рисунок 46 на странице 92 достаточно сложен для восприятия. Возможно, следовало привести только наложение металлоостовов полученных соединений.

2. Не проведено термографическое исследование для гетерометаллических соединений, которые, при одинаковом составе, имеют разное строение: одно является молекулярным комплексом, а второе - координационным полимером.

2. Диссертант использовал известный факт сильных стэкинг-взаимодействий между перфторированными и не фторированными ароматическими молекулами для описания интересного примера анионного пентафторбензоатного полимера, в котором наблюдается стэкинг между пентафторфенильными заместителями и катионами 7,8-бензохинолиния. Следовало бы указать, какое строение имеют ионные соединения, образующиеся при взаимодействии пентафторбензойной кислоты с производными пиридина. В случае отсутствия таких данных логично было бы получить один-два подобных примера и проанализировать их строение.

3. В работе приведены интересные данные о строении пентафторбензоата кадмия, синтезированного в водном растворе, и строении комплекса, образующегося при перекристаллизации этого соединения в бензоле. Логично было бы получить подобные данные для выделенных автором гетеролептических продуктов и исследовать УФ спектры этих комплексов в различных растворителях.

Что касается замечаний, сделанных по ходу отзыва, то их оказалось на удивление мало - видно, что материал глубоко осмыслен, работа написана прекрасным языком и вычитана, а они не влияют на общее положительное впечатление от представленной к защите работе.

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 неорганической химии им. А.В. Николаева СО 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, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. 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. 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

Заведующий лабораторией химии  
обменных кластеров, к.х.н., с.н.с.

Шаповалов Сергей Сергеевич

19991, Москва, Ленинский просп., 31

5 октября 2020 г.

Я согласен на обработку моих персональных данных.



**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	<b>Шаповалов Сергей Сергеевич</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Подразделение	Лаборатория химии обменных кластеров
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 31, 1
Телефон	+7 (926) 247-1844
Адрес электронной почты	<a href="mailto:schss@yandex.ru">schss@yandex.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Heterometallic palladium-copper and palladium-nickel complexes with pivalate bridges / Pasynskii, A.A., <u>Shapovalov, S.S.</u>, Skabitskii, I.V., Tikhonova, O.G. // Russ. J. Coord. Chem. – 2016. – V. 42 – I.9 – 608.</p> <p>2. Syntheses and structures of nickel–tungsten <math>\mu</math>-tellurophenyl complexes <math>CpNi(PPh_3)(\mu\text{-TePh})W(CO)_5</math> and <math>[CpNi(PPh_3)(\mu\text{-TePh})]_2W(CO)_4</math> / PasynskiiA.A., <u>Shapovalov S.S.</u>, Skabitskii I.V., Tikhonova O.G. // Russ. J. Coord. Chem. – 2017. – V. 43 – I.12 – 837.</p> <p>3. Synthesis of Cobalt-Iron Chalcogenide Clusters as Precursors for Catalysts of Oxygen Electrocatalysis in Alkali Media / <u>Shapovalov, S.S.</u>, Skabitsky, I.V., Mayorova, N.A., Shiryaev, A.A., Nickolsky, M.S., Grinberg, V.A. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2020. – V. 2020 – I 21 – 2055.</p> <p>4. Oxidation of Iron Complex with NHC Ligand with Molecular Iodine/ <u>Shapovalov S.S.</u>, Tikhonova O.G., Skabitskii I.V., Kolos A.V., Sakharov S.G., Torubaev Y.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 64 – I 11 – 1418.</p> <p>5. Metal Complexes with the N-Heterocyclic Ligand: Synthesis, Structures, and Thermal Decomposition / Z. <u>Shapovalov S.S.</u>, Tikhonova O.G., Grigor'eva M.O., Skabitskii I.V., Simonenko N.P. // Russ.J.Coord.Chem. – 2019. – V. 45 – I 10 – 706.</p> <p>6. Synthesis, structure and electrochemical properties of 1-ferrocenyl-3-cymantrenyl-containing <math>\beta</math>-diketone, pyrazole and mixed-metal chelated complex of p-</p>

cymene-ruthenium-iodide / Shapovalov S.S., Tikhonova, O.G, Kolos A.V. Pasynskii A.A., Skabitsky I.V., Denisov G.L., Grinberg V.A. // Polyhedron – 2018. – V. 149 – 73.  
7. Complexes of Cobalt and Copper Halides Based on 1,3-Dimethylimidazolium-4-Carboxylate / Shapovalov, S.S., Kolos A.V., Makhin A.P., Skabitskii I.V., Simonenko N.P., Minin V.V. // Journal of Structural Chemistry – 2019. – V. 60 – I 10 – 1648.