УТВЕРЖДАЮ
ВРИО ДИРЕКТОРА
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»
д.х.н., профессор РАН Д.Н. Дыбцев
_____
«30» сентября 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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.

Диссертация Шмелева М.А. посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры полиядерных координационных соединений кадмия(II) и лантаноидов(III) с ароматическими монокарбоновыми кислотами и азотсодержащими гетероциклическими соединениями в качестве лигандов. Подобные соединения представляют интерес в качестве потенциальных молекулярных магнетиков, катализаторов, люминесцентных материалов, но химия гетерометаллических карбоксилатов к настоящему времени исследована фрагментарно. В связи с этим, актуальность, научная и практическая значимость исследования не вызывает сомнений. Диссертация состоит из трех глав, изложена на 183 страницах, включает 99 рисунков, 26 таблиц, 13 схем, список использованных источников литературы из 221 наименования.

Научная новизна выполненного исследования заключается в синтезе и установлении кристаллической структуры широкого ряда новых координационных соединений, выявлении структурных закономерностей их образования. **Практическая значимость** работы отражается в получении координационных соединений на основе 2-фуранкарбоновой и пентафторбензойной кислот с выраженными фотолюминесцентными свойствами.

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, охарактеризованы основные результаты исследования с точки зрения их научной новизны и практической значимости. В **первой главе** приведен литературный обзор, посвященный известным гомо- и гетерометаллическим комплексам цинка(II), кадмия(II) и лантаноидов с анионами монокарбоновых кислот, в том числе содержащих

дополнительные N-донорные лиганды. Литературный обзор завершается заключением, в котором обобщаются некоторые закономерности в структуре координационных соединений, а также констатируется недостаточная изученность химии и свойств гетерометаллических комплексов.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены перечень исходных веществ, физико-химических методов анализа, использованных в ходе выполнения работы. Подробно описаны методики синтеза координационных соединений, приведены их аналитические характеристики.

В **третьей**, самой большой по объему, главе приводится обсуждение полученных результатов. В результате выполнения работы было синтезировано 70 новых гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II), шесть комплексов цинка(II), один комплекс тербия(III) с анионами монокарбоновых кислот, из них 64 соединения охарактеризованы методом РСА. Выявлен ряд структурных закономерностей в зависимости от типа использованной монокарбоновой кислоты. Так, комплексы с ди-*трет*.-бутилбензоат-ионами образуют комплексы с трехъядерными фрагментами $\{LnCd_2(RCOO)_7\}$, в то время как введение в реакцию 2-фуранкарбоновой, бензойной, пентафторбензойной, пентафторфенилуксусной и 4-трифторметилбензойной кислот приводит к образованию четырехъядерных структурных блоков $\{Ln_2Cd_2\}$.

Установлена роль стэкинг-взаимодействий внутри структурного блока координационного соединения на образование координационных полимеров с участием пентафторбензойной кислоты. Интересной особенностью является образование молекулярных комплексов или координационных полимеров в зависимости от температуры кристаллизации.

Основные результаты исследования опубликованы в пяти статьях в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, докладывались на ряде международных научных конференциях. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертации. Результаты исследования могут быть использованы в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Международном томографическом центре СО РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН, в учебных курсах ВУЗов по профильным направлениям подготовки.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Во вводной части к разделу 3 приведено достаточно четкое обоснование выбора ароматических карбоновых кислот, использованных в работе для синтеза координационных полимеров. В тоже время, выбор примененных многочисленных N-донорных лигандов не объясняется и выглядит случайным.

2. На рисунке 38 показаны расчетная и экспериментальная дифрактограммы, практически совпадающие друг с другом, включая интенсивности сигналов и даже дрейф базовой линии. Вероятно, диаграмма содержит ошибку, и вместо расчетной дифрактограммы приведена какая-либо другая кривая.

3. Выходы продуктов лучше округлять до целых, поскольку их воспроизводимость до десятых долей процента маловероятна.

4. Список литературы был бы более информативным для читателя диссертации, если бы он содержал заглавия статей. Тоже самое относится к списку публикаций автора по теме диссертации, приведенном в автореферате.

5. Спектры фотолюминесценции в подписях к рисункам называются различными терминами – спектры люминесценции, спектры эмиссии, спектры фотолюминесценции, тогда как желательно единообразие с использованием какого-либо одного из этих терминов.

6. В заголовке раздела 3.6. имеется опечатка в слове «гетеролептический».

7. Год выхода статьи п. 4 списка публикаций автора в автореферате должен быть 2020 вместо 2000.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов, не снижают научной и практической значимости работы.

Таким образом, диссертация Шмелева Максима Андреевича **соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия**, разделы «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов»,. является **научно-квалификационной работой**, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой методов синтеза гомо- и гетерометаллических координационных соединений 3d- и 4f-металлов, имеющей значение для развития координационной химии, по объему выполненной работы, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства РФ от 1 октября 2018 г. № 1168 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Шмелев Максим Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв был заслушан и утвержден на семинаре Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН 18 сентября 2020 г. (протокол № 239).

Отзыв составил:

в.н.с. лаборатории металл-органических координационных полимеров,

д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

Тел. +7 (383) 316-58-45, e-mail: potapov@niic.nsc.ru

30.09.2020 г.

Подпись Потапова А.С.
заверяю Герасько О.А.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
« 30 » 09 2020 г.

Сведения о ведущей организации

по диссертации 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХ СО РАН
Почтовый адрес организации	630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 3
Веб-сайт	http://niic.nsc.ru
Телефон	(383) 330-94-90
Адрес электронной почты	niic@niic.nsc.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Kuznetsova, A.; Matveevskaya, V.; Pavlov, D.; Yakunenkov, A.; Potapov, A. Coordination Polymers Based on Highly Emissive Ligands: Synthesis and Functional Properties // Materials. 2020, Vol. 13, 2699. 2. Marchenko, R.D.; Lysova, A.A.; Samsonenko, D.G.; Dybtsev, D.N.; Potapov, A.S. Synthesis, structural diversity, luminescent properties and antibacterial effects of cadmium(II) and silver(I) coordination compounds with bis(1,2,3-benzotriazol-1-yl)alkanes // Polyhedron. 2020. Vol. 177. 114330. 3. Smirnova, K.S.; Lider, E.V.; Sukhikh, T.S.; Berezin, A.S.; Potapov, A.S. Cadmium Coordination Compounds with Flexible Ligand 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane: Synthesis, Structure and Luminescent Properties // Polyhedron. 2020. Vol. 177. 114286. 4. Lysova, A.A.; Samsonenko, D.G.; Dorovatovskii, P.V.; Lazarenko, V.A.; Khrustalev, V.N.; Kovalenko, K.A.; Dybtsev, D.N.; Fedin, V.P. Tuning the Molecular and Cationic Affinity in a Series of Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 17260–17269. 5. Sapchenko, S.A.; Barsukova, M.O.; Belosludov, R.V.; Kovalenko, K.A.; Samsonenko, D.G.; Poryvaev, A.S.; Sheveleva, A.M.; Fedin, M.V.; Bogomyakov, A.S.; Dybtsev, D.N.; Schröder, M.; Fedin, V.P. Understanding Hysteresis in Carbon Dioxide Sorption in Porous Metal-Organic Frameworks // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. P. 6811–6820. 6. Barsukova, M.O.; Sapchenko, S.A.; Kovalenko, K.A.; Samsonenko, D.G.; Potapov, A.S.; Dybtsev, D.N.; Fedin, V.P. Exploring the multifunctionality in metal-organic frameworks materials: how do the stilbenedicarboxylate and imidazolyl ligands tune the characteristics of coordination polymers? // New J. Chem. 2018. Vol. 42. 6408-6415.

	7. Semitut, E.Y.; Sukhikh, T.S.; Filatov, E.Y.; Anosova, G.A.; Ryadun, A.A.; Kovalenko, K.A.; Potapov, A.S. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Zinc Metal–Organic Frameworks Based on 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17. P. 5559–5567.

ВРИО директора, д.х.н., профессор РАН Д.Н. Дыбцев

«30» сентября 2020 г.