

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Долгушина Федора Михайловича на тему «Структурная химия молекулярных архитектур «гость-хозяин» на основе металлосодержащих ($M = \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$) макроциклических кислот Льюиса», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Ф.М.Долгушина посвящена структурному и кристаллохимическому исследованию нового класса супрамолекулярных соединений: комплексов макроциклических металлосодержащих кислот Льюиса, в литературе называемых «анти-краунами», с широким классом оснований Льюиса: одноатомными и многоатомными анионами, производными гидридов бора, молекулами органических и металлоорганических соединений. Циклические анти-крауны способны выступать в роли рецепторов анионов и электронейтральных оснований, образуя с ними супрамолекулярные ассоциаты типа «гость-хозяин», которые могут использоваться для селективного связывания и транспорта «гостей». Рецепторы катионов с многоцентровым связыванием (краун-эфиры, криптанды, каликсарены и др.) интенсивно исследуются, начиная с 1960-х годов. Однако аналогичные субстраты для связывания анионов («анти-крауны»), впервые полученные в то же время, остаются относительно малоизученной экзотической областью супрамолекулярной химии. В эту область работа Ф.М.Долгушина вносит определяющий вклад. Впервые в отечественной структурно-химической литературе, в ней представлены основные принципы стереохимии и кристаллохимии различных комплексов анти-краунов с основаниями Льюиса, иллюстрированные обширным экспериментальным материалом, полученным автором.

Актуальность, научная новизна и практическая значимость рецензируемой работы диктуются как решенными в ней академическими задачами, так и перспективой приложения полученных результатов к конструированию новых рецепторов, субстратов и средств транспортировки анионов, а также к направленному поиску соединений на основе анти-краунов с другими заданными свойствами. Работа Ф.М.Долгушина носит обобщающий характер. В ней определены кристаллические структуры 93 новых соединений, проведен их кристаллохимический анализ (в том числе с использованием современных квантовохимических расчетов). В указанном классе комплексов установлены и систематизированы основные типы структур и супрамолекулярные синтоны, описаны и ранжированы

координирующие возможности различных типов оснований Льюиса относительно металлоциклов разной природы, оценена энергия соответствующих взаимодействий «гость-хозяин», выявлены закономерности формирования главных супрамолекулярных мотивов. Всем этим определяется **оригинальность и достоверность** результатов, полученных автором. Высокий **методический уровень** работы, выполненной в Центре рентгеноструктурных исследований ИНЭОС, определяется использованием современного оборудования и передовых методик РСА – таких как низкотемпературная съемка (из 93 соединений лишь шесть исследованы при комнатной температуре), корректный учет поглощения, локализация атомов Н в присутствии тяжелых атомов металла и т.д. Интерпретация структурных данных также выполнена на самом современном уровне с привлечением статистики по КБСД, неэмпирических квантовохимических расчетов и топологического анализа карт электронной плотности.

Диссертация состоит из введения, трех глав основной части, в которых изложены и проанализированы результаты проведенных исследований, экспериментальной части (где кратко охарактеризованы использованные автором экспериментальные и расчетные методики), выводов, списка литературы (331 ссылка) и приложения. Материал диссертации изложен на 429 страницах и включает 8 схем, 60 таблиц и 112 рисунков. Во введении обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель и задачи исследования, его научная и практическая значимость, указан личный вклад соискателя, приводится информация об апробации работы и публикации результатов. Литературные данные не выделены в специальный раздел: они обсуждаются в нескольких частях работы в виде «мини-обзоров».

В главе 1 представлены структурные и кристаллохимические данные для 56 новых супрамолекулярных комплексов трис-(о-тетрафторфенилен)ртути (в терминах работы – макроцикла **L1**), в одном из которых также присутствует супрамолекулярный «лиганд» тетра-(о-тетрафторфенилен)ртути: макроцикл **L2**. Во 2-й главе проанализированы другие Hg-органические макроциклы: (o,o'-C₆F₄C₆F₄Hg)₃ (**L3**) и (o,o'-C₆F₄C₆F₄Hg)₄ (**L4**) с перфтор-дифениленовыми фрагментами-«линкерами» между атомами ртути и их производные, а также супрамолекулярные комплексы с пентамерным макроциклом [(CF₃)₂CHg]₅ (**L5**). Третья глава посвящена супрамолекулярным комплексам родственных «анти-краунов» [{3,5-(CF₃)₂Pz}M]₃ с бис-трифторметилпиразолатными «линкерами», где М = Cu (цикл **Cu₃**) и Ag (цикл **Ag₃**). В приложении представлены

кристаллографические данные и параметры рентгеновского эксперимента для всех исследованных соединений.

Главным результатом исследований, проведенных Ф.М.Долгушиным, на мой взгляд, является ясная и логичная систематизация структур и супрамолекулярных мотивов в классе комплексов оснований Льюиса и органических молекул с анти-краунами. Автор установил пять основных типов связывания анионных и электронейтральных «гостей» с металлосодержащими макроциклами при разных соотношениях компонентов «хозяина» к «гостю»: сэндвичевый 2:1, стопочный (в терминах рецензируемой работы, «многопалубный») 1:1, пирамидальный 1:1, бипирамидальный 1:2 и реже встречающаяся «порфиринатная» (мой условный термин) координация с анионом «гостя» в полости макроцикла. Эти структурные субъединицы в рецензируемой работе естественно и логично выделяются в супрамолекулярных мотивах и синтонах, среди которых также имеются преобладающие. (В частности, клиновидно-сэндвичевые стопки можно назвать одним из основных супрамолекулярных синтонов). Похожие конструкции с многоцентровым связыванием встречаются в комплексах катионов металлов с краун-эфирами и в металлоорганических производных s-элементов, лантаноидов и актиноидов с π -сопряженными циклическими и полициклическими анионами. Такие структурные аналогии позволяют считать «классические» сэндвичевые и полусэндвичевые π -комплексы переходных металлов не уникальным классом соединений с особым типом связывания металл–лиганд (иллюстрированным многочисленными схемами МО), а предельным представителем супрамолекулярных комплексов с высокой энергией многоцентровых связей.

Успешную классификацию основных структурных фрагментов в рецензируемой работе дополняет детальное, исчерпывающее обсуждение конкретных структур. Этот подход позволил автору выявить ряд более частных структурных фрагментов: бесконечные цепи с линейно координированными галогенид-анионами в структурах **66** – **69** (в обозначениях рецензируемой работы), супрамолекулярные «димеры», «лестничное» расположение плоских полициклов в стопках с крупным фрагментом «гостя» между параллельными макроциклами и др. Геометрия таких структурных фрагментов воспроизведена расчетами DFT и согласуется с бейдеровским анализом особых точек в теоретическом распределении электронной плотности. Но основные качественные выводы – это профессионально сделанные кристаллохимические обобщения огромного структурного материала. Именно так в работе обоснованы преимущественно

многоцентровая координация «гость-хозяин», характер дисперсионного взаимодействия, в ряде комплексов приближающегося к химическому связыванию (по искажению линейных фрагментов C–Hg–C в упомянутых структурах **65** – **69**), конформационная гибкость макроциклов **L3** и **L4** с о,о'-перфтордифениленовыми «линкерами» между атомами ртути и другие структурные закономерности – на мой взгляд, вполне объективные и очень плодотворные. Отмечаемая автором способность ртутьорганических макроциклов образовывать прочные димерные ассоциаты за счет Hg...π и π...π взаимодействий открывает возможности для дизайна кристаллических материалов на их основе.

Работа Ф.М.Долгушина, помимо общенаучного, производит сильное эстетическое впечатление. Например, во всех отношениях красивы структуры **4** («параллельный сэндвич» [(**L1**)₂F][–], в отличие от клиновидных сэндвичей с другими галогенид-анионами), **15** (сэндвич **L1**(SO₄^{2–})**L2** с единственным примером тетраметаллического макроцикла **L2**, где в анализе структуры адекватно использованы литературные данные по комплексам с его орто-карборанильным аналогом), **73** (сэндвич Li(12-crown-4)₂⁺ и порфириноподобный анион [**L4Cl**][–] в одном кристалле), **78–80** (бипирамидальный дианион [**L5**(X[–])₂] с коротким внутренним контактом X...X, свидетельствующим о достаточно сильном связывании «гость-хозяин»), **82** (два стереохимически различных гостевых нитрат-аниона в структуре [**L5**(NO₃[–])₂](PPh₄⁺)₂ – и многие другие архитектурные достижения природы, впервые установленные диссертантом. Красота материала в этом случае играет организующую роль, облегчая выстраивание единой схемы многоцентрового связывания не только среди комплексов «анти-краунов», но и в других областях супрамолекулярной химии макроциклов (см. выше). Стоит отметить прекрасное оформление диссертации: весьма сложные упаковки и мотивы выглядят на рисунках вполне понятными. По-видимому, основную роль здесь играет адекватное представление структурных субъединиц, выявленных автором.

Практическая значимость работы заключается в ясной перспективе использования установленных структурных закономерностей для создания новых комплексов макроциклов с анионами и нейтральными молекулами, обладающими важными физическими свойствами (в частности, люминесцентными). Выводы о способности изученных металлосодержащих макроциклических молекул формировать в кристаллическом состоянии устойчивые супрамолекулярные синтоны, инкапсулировать галогенид-анионы в полость макроцикла, кооперативно координировать нуклеофильные центры гостевых молекул, проявлять селективность при

связывании гостевых молекул разного строения имеют предсказательный характер и могут использоваться для направленного поиска новых макроциклических систем и дизайна молекулярных материалов на их основе. Структурно-кристаллохимические закономерности, установленные в работе Ф.М.Долгушина, и предложенная им классификация комплексов анти-краунов могут (и, без сомнения, будут) использоваться в учебных курсах по неорганической химии, химической кристаллографии и структурному материаловедению в МГУ, СПбГУ, Казанском, Нижегородском, Ростовском, Новосибирском и других российских университетах, в соответствующих специализациях РХТУ, МГАХТ, МФТИ, а также в обучении аспирантов в ИНЭОС, ИОНХ, ИОХ, ИНХС, ИПФХ РАН (Москва) Институте неорганической химии и Институте катализа СО РАН (Новосибирск), ИМОХ РАН (Н.Новгород), ФИЦ КазНЦ РАН (Казань), других академических институтах.

При всем высоком научном, образовательном и, потенциально, прикладном значении диссертационной работы Ф.М.Долгушина, к ней можно сделать отдельные замечания частного характера. Так, на фоне огромного объема структурных данных по комплексам с ртутьорганическими макроциклами **L1** – **L5** глава 3 выглядит несколько избыточной. В ней установлено, что металлоциклы **Cu₃** и **Ag₃** с пиразолатными «линкерами» проявляют аналогии с ртутьорганическими анти-краунами в ряде супрамолекулярных мотивов, но отличаются от них характером взаимодействия атомов металла: появлением металлофильных контактов и преобладанием связывания с полярными группами органических молекул–«гостей». (С другой стороны, этими данными фиксируются особенности ртутьорганических анти-краунов). В структурах комплексов $[(\eta^4\text{-COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**) и $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{P}_5))\{\text{Cu}_3\}$ (**95**) проявляются уже специфические стереохимические закономерности, которые не встречаются в супрамолекулярных производных ртути. Безусловно, комплекс **95** интересен сам по себе, однако «настоящее» координационное соединение среди супрамолекулярных архитектур выглядит чужеродным; обсуждение его структуры (с расчетом распределения электронной плотности и его анализом по Бейдеру, стр. 357-364 диссертации) в данной работе можно было безболезненно опустить.

При обсуждении упаковок индивидуального макроциклического соединения **L1** в его полиморфных модификациях по данным КБСД (стр. 222-232, рис. 66) плоские слои молекул в структуре МОХМАН01 ошибочно названы «графитоподобными»: в действительности как центры макроциклов, так и центры бензольных колец в C₆F₄-фрагментах расположены по мотиву

плотнейшего гексагонального слоя. Интересно, что «рентгеновская» плотность этой полиморфной модификации (3.54 г/см^3) значительно ниже, чем у двух других модификаций, также исследованных при комнатной температуре (3.78 г/см^3 , Табл. 33). Это обстоятельство может указывать на «потерю» малой сольватной молекулы в оригинальном исследовании (несмотря на низкий R-фактор); в рецензируемой работе оно не обсуждается. Объяснение разной длины трех контактов Hg...O в комплексах **L1** с EtOH (55) и ТГФ (57) ориентацией неподеленных электронных пар при атоме кислорода (стр. 198-202) для сложных супрамолекулярных структур со слабыми взаимодействиями выглядит чересчур упрощенным, а приводимое рядом с ним в автореферате (стр. 30, табл. 2) объяснение выравненных расстояний Hg...S в комплексе с Me₂S другой ориентацией НЭП – искусственным и не очень убедительным. В ряде разделов диссертации термин «термодинамические факторы» весьма вольно применяется к расчетным оценкам энергии связывания – это энергетический фактор, не затрагивающий возможной стабилизации структур за счет конфигурационной энтропии из-за скрытой разупорядоченности атомных позиций в пологих энергетических минимумах. Также текст диссертации не вполне свободен от «научного просторечия»: упомянутые выше полиморфные модификации чистого **L1** не вполне корректно называть «модификациями макроцикла»; несколько режет глаз термин «меняется» вместо «изменяется» (например, для длин связей); есть и другие небольшие стилистические шероховатости.

Сделанные замечания носят безусловно частный характер и не затрагивают сути диссертационной работы и выводов, обоснованность которых не вызывает сомнений. Они не влияют на общую очень высокую оценку диссертации, которая является завершенным научным исследованием нового класса соединений; ее результаты представляют собой крупное научное достижение в области физической химии. Достоверность полученных данных и выводом автора обеспечивается высокопрофессиональным использованием современных экспериментальных и теоретических методов исследования. Основные результаты диссертации изложены в 33 статьях в отечественных и международных рецензируемых журналах, индексируемых системами Scopus и Web of Science, и входящих в Перечень ВАК РФ. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему проведенных исследований, уровню полученных результатов диссертационная работа Ф.М.Долгушина «Структурная химия молекулярных архитектур «гость-хозяин» на основе металлосодержащих ($M = \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$) макроциклических кислот Льюиса» полностью отвечает

требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в пунктах 9 – 14), а ее автор Долгушин Федор Михайлович безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор

Словохотов Ю. Л.

химический факультет, кафедра физической химии
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
e-mail slov@phys.chem.msu.ru
тел. (495) 939-54-34

29.05.2016

и.о. декана химического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова
чл.-корр. РАН



Калмыков С.Н.