

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Федора Михайловича 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», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Докторская диссертация Ф.М.Долгушина посвящена всестороннему изучению экспериментальными и расчетными методами (РСА, DFT) соединений «хозяин – гость» – металлосодержащих (M) макроциклических комплексов ($M = \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$). В основной части диссертации подробно проанализированы особенности строения **ртутьсодержащих** соединений данного класса, охарактеризованных более чем 80-ью примерами выполненного на высоком уровне монокристалльного рентгеноструктурного анализа – наиболее информативного твердотельного физико-химического метода.

Ф.М.Долгушин рассмотрел многообразные комплексы с разным числом атомов ртути – от трех до пяти – имеющие различный тип структуры.

В анионных соединениях 1:1 с плоскими макроциклами $[(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Hg})_3]$ (**L1X**) с галогенид-ионами Br, I реализуется необычная цепочечная структура на основе многопалубных клиносэндвичей, тогда как в комплексах L1: X = 2:1 (X = F, Cl, Br, I) основа структуры – изолированные сэндвичи. При этом в соединениях с X = F макроциклы взаимно параллельные, а в комплексах с X = Cl, Br, I – клиновидные.

Аналогичное строение имеют и комплексы типа $L1X^{n-}$ ($n = 1-3$) с другими, чем галогенидные, анионными лигандами ($X^{n-} = \text{SCN}, \text{BH}_3\text{CN}, \text{BH}_3\text{NEt}_3, \text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{B}_{10}\text{H}_{10}, \text{B}_{12}\text{H}_{12}, \text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}, \text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$).

Отмечу, что в большинстве вышеописанных соединений (моно- и полидентатных) реализуется кооперативное взаимодействие лигандов-«гостей» X со всеми шестью атомами ртути двух ближайших

макроциклических лигандов. Существенно реже имеет место монодентатная (η^1) координация «гостя» X с одним атомом ртути.

В уникальном соединении 15 клиновидный сэндвичевый комплекс $[(L1)(L2(SO_4))]^{2-}$ содержит два разных макроциклических лиганда – трехртутный L1 и четырехртутный L2, $(o-C_6H_4Hg)_4$. При этом сульфат-ион координирует макроцикл L1 тремя, а L2 – всеми четырьмя атомами кислорода по типу $\eta^3 : \eta^1 : \eta^1$ и $\eta^4 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1$ соответственно.

Совершенно по-иному построены комплексы L1 с нейтральными молекулами типа L1 : X = 1:1, 1:2, 1:3. Они имеют одноядерную структуру с пирамидальной (1:1), бипирамидальной (1 : 2) и более сложной (1 : 3) геометрией и координацией лиганда X с атомами Hg по η^3 - типу. В ряде случаев – в комплексах L1 с бифункциональными нейтральными лигандами (ацетилацетон, малоновый эфир, малонодинитрил и др.) имеет место сэндвичевая и многопалубная структура.

При увеличении длины органических «связок» - в комплексах $(o, o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_n$ ($n = 3, 4$) макроциклы с числом нейтральных молекул m , равным 2 или 3 ($m = Me_2C_6H_4, ClC_6H_5, MeC_6H_4, MeCN$), центральные 15- или 20-членные циклы Hg_3C_{12} и Hg_4C_{16} существенно неплоские. Перфторированные фениленовые группы расположены по обе стороны треугольников Hg_3 или параллелограммов Hg_4 примерно нормально к их плоскостям. Характерно различие строения макроциклов L1, L2 с галогенидными (Hal) ионами. В случае L1 реализуются либо полимерные 1D-цепочки $\dots L1\dots Hal\dots L1\dots Hal\dots$, либо одномерные пирамидальные комплексы. В структуре же L2 ионы хлора расположены примерно в полости макроцикла, смещаясь из нее на 0.08-0.11 Å (вытянутый прямоугольник Cl_4) или на 0.79 Å (правильный квадрат Cl_4).

И, наконец, детально изучено строение циклических комплексов пентаперфторпропилиден ртути $[((CF_3)_2CHg)_5]$ (**L3**), содержащих плоский 10-членный цикл Hg_5C_5 , над и под плоскостью которого расположены группы CF_3 . Для этого типа соединений установлена разная геометрия макроцикла, в

зависимости от индивидуальности «гостя» X: пирамидальная для $[(L3)(SO_4)]^{2-}$; бипирамидальная для $[(L3)X_2]^{2-}$ (X = Cl, Br, I, NO₃) и сэндвичевая для $[(L3)_2(SiF_6)]^-$.

Ф.М.Долгушин, подробно рассмотрев более 80 макроциклических комплексов ртути, делает ряд убедительных обобщающих выводов. 1. Независимо от числа атомов Hg (n = 3-5) и индивидуальности органических «связок» в макроциклах, предпочтительный тип координации Hg-X – кооперативный ($\eta^3 - \eta^6$). 2. Тип геометрии макроциклического комплекса – пирамидальный, бипирамидальный, сэндвичевый, внутривещной – определяется размером полости и конформационной жесткостью макроцикла, а также наличием стерических замечтителей в органических лигандах, блокирующих координационные центры – атомы Hg. 3. Расстояния Hg-Hal увеличиваются с увеличением координационного числа атомов металлов (от трех до пяти/шести).

Эксперимент по определению кристаллической структуры методом РСА Ф.М.Долгушин, как правило, выполнил с высокой точностью: для 77 из 95 соединений значения R-фактора лежит в интервале 2.0-5.3 %.

Диссертация Ф.М.Долгушина написана вполне грамотно, на литературном русском языке.

У меня нет серьезных замечаний по поводу оппонируемой диссертации.

Отмечу ряд мелких погрешностей (в основном, терминологических).

1. Неудачно выражение «макроцикл - тридентатный комплексообразователь» (Автореферат, стр.8). Все-таки под дентатностью традиционно понимают число атомов или координационных связей **лиганда** с металлом (а не наоборот).
2. Неудачна различная нумерация рисунков в диссертации и в автореферате. Может быть, для удобства чтения в подписях к рисункам автореферата (которых, естественно, много меньше, чем в диссертации) следовало в скобках дать №№ рисунков в диссертации.

3. Термин «многопалубный сэндвич» представляется «маслом масляным»: «сэндвич» здесь избыточен. Логичнее просто «многопалубный» макроцикл (комплекс, полимер). Либо, для единообразия, традиционный сэндвич надо именовать «двухпалубным».
4. Мне кажется, в списке публикаций следовало бы привести не только научные статьи, но и тезисы докладов на научных конференциях.
5. Типичное для отечественных химиков «смешение французского с нижегородским»: почему-то **концевой** лиганд замечательный диссертант именует «терминальным» (калька с английского «terminal»). Тогда уж мостиковый лиганд логично назвать «бриджинговым» (неблагозвучная калька с британского «bridge»).

Отмеченные погрешности не влияют на общую весьма высокую оценку диссертации Ф.М.Долгушина.

Результаты работы можно использовать в учебных курсах химических факультетов МГУ им. М.В. Ломоносова и других университетов, а также в МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИНХ СО РАН. Основные результаты диссертации опубликованы в научной печати и доступны для широкого круга специалистов. При этом 25 из 33 статей напечатаны в престижных зарубежных журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, научной и практической значимости, а также достоверности полученных результатов диссертационная работа Ф.М.Долгушина полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, и ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской академии наук, д.х.н.



(В.С.Сергиенко)

Почтовый адрес: 119991, Россия, г.Москва, Ленинский проспект, д.31, Федеральное государственное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской академии наук. Факс: (495)952-07-87. Сайт: <http://www.igic.ras.ru>.

Данные В.С.Сергиенко - E-mail: Sergienko@igic.ras.ru; телефон: 8-916-562-80-90.

