

УТВЕРЖДАЮ:

Врио Директора ИНЭОС РАН

д.х.н. Трифонов А.А.

«14» февраля 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова»
Российской академии наук

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук «Структурная химия молекулярных архитектур «гость-хозяин» на основе металлосодержащих ($M = Hg^{II}, Cu^I, Ag^I$) макроциклических кислот Льюиса» выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова» Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертации соискатель, Долгушин Федор Михайлович, работал в ИНЭОС РАН в должности старшего научного сотрудника.

В 1992 году Ф. М. Долгушин окончил Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова с присвоением квалификации «физик». В 2000 году на диссертационном совете Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова защитил диссертацию «Металлациклопентадиены и их гетероаналоги как лиганды: рентгеноструктурное исследование в ряду π -комплексов рутения и осмия» на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук была рассмотрена на расширенном заседании коллоквиума лаборатории

рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН с участием трех членов диссертационного совета. По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Ф. М. Долгушина затрагивает актуальные проблемы физической химии и направлена на развитие структурной химии нового класса супрамолекулярных соединений типа «гость-хозяин» на основе металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса, выступающих в качестве рецепторов (хозяев) для анионов или нейтральных оснований Льюиса (гостей). Актуальность исследования обусловлена перспективностью использования металлосодержащих макроциклов в качестве эффективных систем для распознавания и селективного связывания анионов и нейтральных гостевых молекул, в дизайне молекулярных материалов с широким спектром фотофизических свойств, в катализе или аналитических приложениях. В результате проведенной работы автором предложена классификация типов устойчивых архитектур комплексов в кристаллах и определены структурные факторы, определяющие тип образующихся архитектур. Впервые охарактеризованы ртутьсодержащие макроциклы, в которых атомы ртути объединены в циклическую систему перфторированными бифениленовыми лигандами, и описаны их комплексы с галогенид-анионами и нейтральными гостевыми молекулами. Показано, что основным способом связывания нуклеофильного центра гостевой молекулы с макроциклической молекулой хозяина является симметричная координация со всеми атомами металла макроцикла. Выгодность такой координации обусловлена кооперативным характером взаимодействия и перспективна для применения в органическом синтезе и катализе в качестве инструмента для активации координированных молекул.

Соискателем установлено, что координирующие свойства макроциклических пиразолатов меди и серебра по отношению к нейтральным гостевым молекулам (карбонильные соединения,

борогидриды, ароматические молекулы и π -лиганды в металлоорганических соединениях) идентичны свойствам ртутьсодержащих макроциклов. В присутствии нескольких конкурирующих центров координации при формировании комплексов «гость-хозяин» с медь- и серебросодержащими макроциклами предпочтительность взаимодействия возрастает в ряду металлкарбонильные лиганды < π -лиганды < В-Н группы борогидридов < карбонильная группа кетонов. Взаимодействия с участием π -системы ароматических заместителей стабилизируют супрамолекулярную ассоциацию комплексов в кристаллическом состоянии.

Автором предложена модель связывания нуклеофильного центра нейтральной гостевой молекулы с атомами ртути макроцикла, учитывающая различия электронного строения активного центра координации в нитрильных, карбонильных, нитроксильных, эфирных и тиоэфирных группах. Показано, что в среде координирующих растворителей одновременно могут сосуществовать комплексы с разным числом координированных молекул растворителя, препятствуя координации с гостевыми молекулами. Этот вывод о поведении металлосодержащих макроциклов в растворе необходимо учитывать при проведении реакций, выделении новых молекулярных комплексов и интерпретации спектральных данных.

Выявлены геометрические и энергетические характеристики двух основных типов взаимодействий в рассматриваемых системах: координационные взаимодействия донорно-акцепторного типа в комплексах «гость-хозяин» и межмолекулярные взаимодействия (реализующиеся в основном за счет дисперсионных сил) между молекулами хозяина, ответственные за реализацию различных способов супрамолекулярной организации комплексов в кристаллическом состоянии.

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 эффективного поиска новых макроциклических систем и дизайна молекулярных материалов на их основе.

Таким образом, диссертационное исследование Ф. М. Долгушина обладает научной новизной и практической значимостью благодаря созданию общей картины взаимосвязи структура-свойства и выявлению общих закономерностей строения комплексов «гость-хозяин» на основе полиядерных металлосодержащих макроциклов. Представленная работа соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия.

Все описанные в диссертации исследования выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Полученные результаты и сделанные заключения достоверны, базируются на экспериментальных рентгенодифракционных данных о строении комплексов в кристаллах, которые дополнены спектральными данными о поведении комплексов в растворе и результатами квантово-химических расчетов в изолированном состоянии. Основные научные 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.

Диссертация Долгушин Федора Михайловича «Структурная химия молекулярных архитектур «гость-хозяин» на основе металлосодержащих ($M = Hg^{II}, Cu^I, Ag^I$) макроциклических кислот Льюиса» является законченным исследованием и соответствует требованиям «Положения о

присуждении ученых степеней” ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук, и рекомендуется к защите на диссертационном совете Д 002.250.01 при Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании коллоквиума лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН с участием трех членов диссертационного совета Д 002.250.01. Присутствовало на заседании 12 человек: академик РАН, д.х.н., проф. Еременко И.Л.; д.х.н., проф. Перегудов А.С. (член диссертационного совета Д 002.250.01); д.х.н., проф. Локшин Б.В. (член диссертационного совета Д 002.250.01); д.х.н., Логинов Д.А. (член диссертационного совета Д 002.250.01); д.х.н. Лысенко К.А.; д.х.н. Корлюков А.А.; к.х.н. Федянин И.В.; к.х.н. Супоницкий К.Ю.; к.х.н. Голубь А.С.; к.х.н. Смольяков А.Ф.; к.х.н. Ананьев И.В.; к.х.н. Дмитриенко А.О. Результаты голосования: «за» - 12 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 1 от 09.02.2017 г.

Председатель коллоквиума,
доктор химических наук

Лысенко К.А.

Секретарь коллоквиума,
кандидат химических наук

Ананьев И.В.