

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Тихонова Дениса Сергеевича «Исследование структуры и внутренней динамики свободных молекул с плоскими и сферическими ароматическими ядрами методом газовой электронографии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность диссертационной работы Д.С. Тихонова не вызывает сомнений. Данные о геометрических параметрах свободных молекул и их электронной структуре – это опорные элементы, на которых строится всё здание современной структурной теории. Соединения с разного рода ароматичностью имеет большое значение для развития теоретических представлений о природе химической связи. Диссертант изучил 6 различных элементоорганических соединений, имеющих ароматические ядра как с гетероатомами, так и без них: нитробензол и 1,3,5-тринитробензол, производные пиразина (пиразинамид) и имидазола (гистамин), два галогенозамещенных додекаборана (9,12-Br₂-клозо-1,2 дикарбододекаборан и 9,12-I₂-клозо-1,2 дикарбододекаборан). Точное определение структуры нитросоединений вызывает как теоретический, так и практический интерес, помогая объяснять и оценивать реакционную способность соединений этого важного класса веществ (взрывчатые вещества, лекарственные препараты и т.д.). Исследование структуры биологически активных соединений пиразинамида и гистамина создаёт основу для объяснения механизма их участия в физиологических процессах, протекающих в организме человека. Пиразинамид – широко известен как противотуберкулезный препарат, а гистамин является регулятором многих физиологических процессов и медиатором аллергических реакций. Также очень важно изучение структуры карборанов, которые находят все более широкое

техническое применение в качестве многочисленных конструкций из термостойких полимеров, являются добавками к твердым ракетным топливам и т.д.

Следует подчеркнуть **научную новизну и значимость** проведенного исследования. Впервые методом газовой электронографии, дополненной данными квантовой химии и спектроскопии, определена равновесная молекулярная структура пиразинамида, гистамина, 9,12-Br₂-клого-1,2 дикарбододекаборана и 9,12-I₂-клого-1,2 дикарбододекаборана. В совместном исследовании 1,3,5-тринитробензола методами газовой электронографии и спектроскопии впервые использована модель с учетом трех взаимодействующих вращений нитрогрупп. Диссертантом проведено теоретическое и практическое исследование механизма и динамики таутомерных и конформационных превращений гистамина в газовой фазе, решен ряд теоретических проблем, касающихся модели ароматичности в циклических полиенах. Им разработана методика вычисления вкладов различных видов экспериментальных и теоретических данных в уточняемые параметры, изучена эффективность масштабирования поверхности потенциальной энергии молекулярной системы по экспериментальным частотам.

Кандидатская диссертация Д.С. Тихонова объемом 159 страниц состоит из введения, шести глав, заключения с итогами выполненного исследования и приложения, включающего дополнительные структурные данные. Список литературы содержит 226 ссылок на отечественные и зарубежные источники, включая 8 статей с соавторством диссертанта.

Введение обосновывает актуальность темы исследования, показывает степень ее разработанности, формулирует цели и задачи работы, указывает на научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов.

Глава 1 посвящена описанию современного состояния метода газовой электронографии и применяемых моделях структурного анализа экспериментальных данных. Особое внимание уделено различным методикам стабилизации обратной задачи и совместному анализу данных различных экспериментальных методов (газовая электронография, вращательная и колебательная спектроскопия) и квантовой химии. Автор сделал подробный обзор программного обеспечения, используемого при структурном анализе электронографических данных, который может быть очень полезным для специалистов по строению молекул.

В **главе 2** в общем виде обсуждаются концепция ароматичности и теоретические модели для ее описания. Рассмотрена взаимосвязь между плоской и сферической ароматичностью. Д. С. Тихонов предложил некоторые интересные модификации стандартных представлений. На основе модели электрона, осциллирующего около центра заряженного кольца, была получена оценка для зазора между σ - и π - системами электронов в циклических полиенах симметрии D_{nh} .

Глава 3 представляет описание структурного анализа молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола по данным газовой электронографии, квантовой химии, колебательной и вращательной спектроскопии. Для обеих молекул используется так называемая динамическая модель структурного анализа, рассматривающая вращение нитрогрупп как движение с большой амплитудой. В случае 1,3,5-тринитробензола впервые использована трехмерная динамическая модель. Получены надежные данные о равновесной геометрии исследованных нитробензолов.

Глава 4 посвящена изучению структуры молекулы пиразинамида в газовой фазе. Экспериментальные данные метода газовой электронографии были дополнены результатами квантово-химических расчетов. Принималось, что молекула является достаточно жесткой для применения статической модели структурного анализа. Впервые определена равновесная структура молекулы пиразинамида. Установлено, что в отличие от нитробензола в молекуле пиразинамида наблюдается сильное сопряжение заместителя (амидной группы) с плоским ароматическим ядром. При изучении молекулы пиразинамида разработана методология вычисления вкладов различных видов экспериментальных и теоретических данных в геометрические параметры, уточняемые методом наименьших квадратов. На основе этой методологии создана модель вычитания вклада теоретической информации из погрешностей получаемых параметров.

Глава 5 рассматривает исследование молекулярной структуры гистамина. По результатам квантово-химических расчетов, выполненных в данной работе, а также по литературным данным диссертант установил, что при температуре эксперимента гистамин существует в виде двух таутомерных форм, отличающихся положением водорода в кольце имидазола, причем одна из этих форм существует в виде одного, а другая - пяти конформеров. Д.С. Тихоновым была принята модель из указанных выше 6-ти конформеров. Структурный анализ гистамина был проведен по данным ГЭ и вращательной спектроскопии с использованием метода регуляризации для стабилизации решения обратной задачи. Определены равновесные геометрические параметры для шести конформеров гистамина. Методами квантовой химии рассчитан состав пара гистамина, который был подтвержден и уточнен автором на основании данных газовой электронографии. Изучена таутомерная и конформационная динамика гистамина в газовой фазе.

В **главе 6** приведены результаты исследования молекулярной структуры 9,12- I_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборана и 9,12- Br_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборана. Структурный анализ проводился с использованием метода регуляризации в декартовых координатах, сохраняющих симметрию молекул C_{2v} . Равновесные структурные параметры молекул двух Br - и I -дизамещенных клозо-1,2-дикарбододекаборанов впервые получены методом газо-

вой электронографии с учетом результатов квантово-химических расчетов. Автор установил, что возмущение в каркасе додекаборана от замещения двух водородов галогенами I и Br достаточно быстро затухает.

Раздел «**Заключение**» завершает текст диссертации. В нем кратко сформулированы главные выводы, которые автор сделал в результате проведенных исследований.

Диссертационная работа Д.С. Тихонова производит хорошее впечатление. Она отличается глубиной содержания, большим объемом и разнообразием проведенных исследований. Автор творчески относится к решению поставленных научных задач, не ограничиваясь стандартным подходом, а пытаясь всесторонне рассмотреть каждую проблему и найти наилучшее объяснение всем полученным результатам.

Диссертационная работа хорошо оформлена, в ней приведены яркие содержательные иллюстрации. Тем не менее, по тексту диссертации можно сделать некоторые замечания.

В диссертации Д.С.Тихонов не приводит данных по интенсивностям рассеяния и проведению линии фона. А ведь именно эти результаты являются базовыми для структурного анализа электронографического эксперимента.

Автор диссертации не продемонстрировал полученные колебательные характеристики для связей и расстояний между несвязанными атомами. Эти численные данные безусловно содержат полезную информацию для изучения структуры и спектров молекул. Их отсутствие обедняет информационную составляющую диссертации.

Трудно согласиться с утверждением автора, что молекула пиразинамида является “жесткой” (раздел 4.4.2, стр.85). По-видимому, ее можно считать достаточной “жесткой” для использования статической модели при обработке электронографических данных, как это сделано в диссертационной работе. Однако, согласно общепринятым представлениям структурной химии молекула пиразинамида обладает достаточной гибкостью (flexibility) и не может сравниваться с действительно “жесткими” молекулами типа адамантана, уротропина, кубана или клозо-карборанов.

Есть также ряд замечаний технического характера (отдельные опечатки и ошибки, отсутствие нумерации атомов на рисунках молекул карборанов и т.п.)

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

В целом диссертационная работа Д.С. Тихонова представляет собой глубокое, серьезное и разностороннее научное исследование на актуальную тему. Обширный материал диссертации заслуживает внимательного изучения и представляет безусловный интерес для широкого круга химиков. Работа содержит как обширный экспериментальный материал, так и методологические разработки. Автор показал себя специалистом высокой квалификации в разных областях физической химии. Он хорошо владеет несколькими экспе-

риментальными методами исследования - электронографией, колебательной и вращательной спектроскопией, а также современными расчетными методами квантовой химии и молекулярной динамики.

Результаты работы можно рекомендовать для использования в целом ряде научно-исследовательских лабораторий и организаций: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Московский технологический университет (институт тонких химических технологий), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет и др.

По тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа Д.С. Тихонова соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия по областям исследования: пункту 1 в части «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул...» и пункту 2 в части «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ..., изучение термодинамики ...».

В соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842) диссертационная работа Тихонова Дениса Сергеевича оценивается как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение задачи по определению молекулярного строения, энергетических и спектральных характеристик для ряда соединений с ароматическими ядрами и установлены важные закономерности в соотношениях «структура-свойство», что имеет большую теоретическую и практическую значимость, позволяя изучить и понять особенности элементоорганических ароматических соединений и их реакционную способность.

Автореферат и публикации в рецензируемых научных изданиях отражают содержание диссертации.

По объему, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Тихонова Дениса Сергеевича «Исследование структуры и внутренней динамики свободных молекул с плоскими и сферическими ароматическими ядрами методом газовой электронографии» удовлетворяет требованиям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Тихонов Денис Сергеевич безусловно заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв рассмотрен и принят на научном семинаре лаборатории молекулярной спектроскопии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (протокол №4 от 14 апреля 2017г.).

Ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН
доктор химических наук профессор

Л.А. Лейтес

Л.А. Лейтес

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
доктор химических наук

С.Е. Любимов

С.Е. Любимов

119991, ГСП-1, Москва,
В-334, ул. Вавилова, 28
тел. +7(499)135-9202
Факс: +7(499)135-5085
E-mail: larina@ineos.ac.ru
Сайт: <http://ineos.ac.ru>