

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тихонова Дениса Сергеевича «ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ВНУТРЕННЕЙ ДИНАМИКИ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ С ПЛОСКИМИ И СФЕРИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЯДРАМИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ», представленную диссертационному совету Д 501.001.90 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 Физическая химия

Актуальность работы. Понятие «молекулярная структура» является одним из наиболее емких и ключевых в современной химической науке. Поскольку строение молекул определяет весь комплекс физико-химических свойств веществ, методы структурных исследований постоянно совершенствуются, а сами исследования являются неотъемлемой составляющей процесса познания свойств веществ.

Следует отметить, что особую ценность представляет информация о строении молекул в газовой фазе, т.е. при отсутствии коллективных взаимодействий, вносящих трудно предсказуемые возмущения в структуру индивидуальных молекул, как это имеет место для кристаллографических данных.

Прогресс углубления знаний в области молекулярной структуры неразрывно связан с успехами в описании ядерной динамики молекулы, поскольку последняя оказывается доступной для экспериментального изучения лишь как динамическая система. Трудности исследования молекулярной структуры методом газовой электронографии существенно возрастают, если для описания ядерной динамики нельзя использовать приближение малых гармонических колебаний, а также, если для молекулы характерно конформационное многообразие, реализующееся в условиях эксперимента.

В связи с отмеченным выше, диссертационная работа Д.С.Тихонова, посвященная совершенствованию отдельных этапов электронографического структурного анализа, в том числе, развитию подходов к описанию конформационной динамики на примере молекулы гистамина, а также к установлению строения ряда молекул с ароматическими ядрами, безусловно, должна быть квалифицирована как актуальная.

Научная новизна результатов диссертационной работы не вызывает сомнений. Впервые экспериментально установлена структура свободных молекул пиразинамида, гистамина, 9,12- I_2 -клого-1,2-дикарбододекаборана и 9,12- Br_2 -клого-1,2-дикарбододекаборана. Для молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола получены уточненные геометрические параметры, Причем в случае последней молекулы впервые в практике газовой электронографии использована динамическая модель, описывающая молекулу с тремя волчками.

Не свободными от замечаний, но, безусловно, новыми и заслуживающими внимания являются результаты исследования механизма таутомеризации и моделирования конформационной динамики в газообразном гистамине.

Для улучшения обусловленности задачи оптимизации структуры в газовой электронографии часто привлекаются данные микроволновой, ИК и КР спектроскопии, а также результаты квантово-химических расчетов.

Д.С. Тихоновым предложен оригинальный подход к численной оценке вкладов в определяемые геометрические параметры от различных видов привлекаемых в ходе структурного анализа экспериментальных и теоретических данных.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Найденные в работе структурные параметры молекул восполняют соответствующие пробелы в справочной литературе и расширяют базу экспериментальных данных для развития стереохимии ароматических соединений. Важно отметить, что полученные структурные данные

относятся к равновесной геометрии, которая является универсальной при сопоставлении структурных данных, полученных методами, основанными на разных физических принципах, что освобождает потребителя от необходимости вникать в тонкости газовой электронографии.

Результаты структурных исследований, а также программных и методических разработок могут найти широкое применение и быть использованы в работе разных организаций, среди которых в первую очередь следует назвать Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ивановский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет.

Будучи знакомым с принципами формирования компьютерной базы MOGADOC, а также международного справочного издания Landolt-Börnstein, могу с уверенностью заявить, что структурные данные, полученные в диссертационной работе экспериментально, т.е. электронографически, будут включены в эти авторитетные источники информации.

Установленные структурные особенности изученных молекул могут быть использованы в учебном процессе в вузах при изложении соответствующих лекционных курсов.

Достоверность результатов работы определяется квалифицированным использованием взаимодополняющих и адекватных поставленным задачам методов, а также согласием полученных результатов с наиболее надежными литературными данными в тех случаях, когда такое сопоставление возможно. Дополнительно достоверность результатов подтверждается их опубликованием в рецензируемых авторитетных научных журналах.

Дополнительные комментарии. Диссертация написана достаточно ясным для понимания языком, хорошо иллюстрирована. Она изложена на 159 страницах, включает 24 таблицы, 34 рисунка и список литературы, состоящий из 226 наименований (77 не более 10-летней давности), имеются введение, заключение и приложения, содержательная часть диссертации оформлена в виде 6 глав.

В главе 1 на 24 страницах дается емкое описание основ метода газовой электронографии. Эта глава может быть рекомендована как краткое введение в теорию и практику использования данного метода.

Глава 2 посвящена анализу концепции ароматичности применительно к плоским и трехмерным ароматическим системам и взаимосвязи между ними. Показано, что плоская и сферическая ароматичности могут быть описаны в терминах расщеплённых уровней энергии жёсткого ротатора. Предложен подход к оценке разности энергий π - и σ -систем в случае D_{Nh} -симметричных плоских циклических полиенов.

Глава 3 посвящена исследованию специфики ядерной динамики молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола, связанной с торсионными колебаниями нитрогрупп, совершающими, в терминологии автора, движения большой амплитуды, а также уточнению структурных параметров этих молекул.

В главе 4 описано исследование структуры молекулы пиразинамида, выполненное, в терминологии автора, в приближении "статической" модели. и проанализированы изменения в геометрии молекулы пиразинамида по сравнению с незамещённым пиразином.

Наибольший интерес вызывает глава 5, в которой предложен оригинальный подход к решению задачи установления конформационного состава пара и структуры конформеров гистамина.

Короткая шестая глава посвящена описанию исследования строения двух молекул дибром- и дийодзамещённых клозо-1,2-дикарбододекаборанов.

Главные научные достижения, представленные в диссертационной работе, перечислены в разделе "Заключение".

Дан список литературы, даны Приложения с отдельными результатами структурного анализа для четырех молекул.

Статьи и тезисы докладов, опубликованные по материалу диссертации, а также ее автореферат, достоверно и в требуемом объеме передают ее основное содержание.

Вопросы и замечания. При чтении диссертации не возникает серьезных возражений против ее результатов или основных заключений. Тем не менее, появляются отдельные вопросы и замечания.

1). При исследовании внутримолекулярной динамики нитробензола и 1,3,5-тринитробензола автор декларативно рассматривает торсионные колебания нитрогрупп как движение большой амплитуды. Вместе с тем, определение этого термина не дается, как не дается и количественное обоснование необходимости описывать эти колебания при температуре выполненного эксперимента как движение большой амплитуды.

2). Фиксирование среднеквадратичных амплитуд колебаний в структурном анализе для пиразинамида на расчетных значениях автор оправдывает хорошим совпадением спектра, рассчитанного по квантово-химическому силовому полю, с экспериментальным ИК-спектром этой молекулы. Однако необходимо отметить, что определяемые в структурном анализе величины среднеквадратичных амплитуд колебаний, наряду со случайной погрешностью, несут на себе отпечаток и систематической, что в совокупности может привести к их заметному отличию от гипотетически правильных расчетных амплитуд, и смещенной оценке оптимизируемых структурных параметров. К сожалению, величины таких важных для понимания как ядерной динамики молекул, так и качества экспериментального материал, характеристик в работе не приведены.

3). В структурном анализе для гистамина относительные концентрации конформеров были рассчитаны на основании величин

свободной энергии Гиббса, полученных в расчетах в приближении MP2(fc)/def2-TZVP и зафиксированы. Однако известно, что предсказываемый конформационный состав ряда соединений может кардинально меняться при смене метода расчета и базиса. В связи с этим, следовало бы показать независимость принятого при проведении структурного анализа конформационного состава пара от теоретического уровня расчетов, выполнив их несколькими квантово-химическими методами.

4). Изучая структуру свободных молекул гистамина и их таутомерно-конформационную динамику в газовой фазе, Д.С.Тихонов предлагает оригинальную газокинетическую модель, объясняющую различие в конформационном составе пара в условиях электронографического эксперимента и микроволнового эксперимента. Очевидно, что в рассматриваемом случае электронография имеет дело с практически равновесным паром и температурой около 400 К, тогда как в микроволновом эксперименте за счет эффекта Джоуля-Томсона происходит охлаждение струи аргона с небольшими добавками молекул гистамина до нескольких десятков Кельвинов, и пар гистамина не является равновесным. К сожалению, в диссертации не приводятся относительная свободная энергия Гиббса конформеров и оценка состава пара при этих температурах, которые помогли бы сориентироваться в ситуации, которую следует ожидать.

С большим интересом рассматривая предложенную в диссертации газокинетическую модель взаимопревращений конформеров с учетом специфики их строения и энергетики, следует отметить, что, по-видимому, более вероятными при условиях электронографического эксперимента будут процессы с участием конденсированной фазы в эффузионной ячейке, а в случае микроволнового эксперимента - с участием атомов аргона, частичная концентрация которого на несколько порядков превышает

концентрацию гистамина. деля, в частности, предложенный димерный механизм маловероятным.

5). Характеризуя проявление ароматичности в исследуемых молекулах, автор ограничивается анализом длин связей и валентных углов. Не возражая против такого подхода, хочется задать вопрос, почему не были использованы такие количественные критерии ароматичности, как NICS и НОМА, а также NBO-анализ, который бы позволил, в рамках формализма метода, проследить за орбитальными взаимодействиями?

6). Диссертация написана четким языком, хорошо иллюстрирована и оформлена. Тем не менее опечатки и неудачные выражения все же присутствуют. Так, например, несколько раз встречается несогласованный деепричастный оборот (стр. 20, строки 9-10, стр.62, 10-я строка снизу, стр. 62, строка 10 снизу), имеются опечатки в формулах (стр.23, стр.28 - строка 8 снизу, стр.50, строки 4-5 снизу), нельзя назвать удачными некоторые выражения типа «видимость пары атомов», присутствует неверное утверждение о возможностях программ SHRINK и VIBMODULE, на стр. 109, в строке 4 указан бор вместо брома.

Считаю необходимым отметить, что сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных достоинств диссертационной работы Д.С.Тихонова и не умаляют ее научную значимость. Д.С.Тихонов является вполне сформировавшимся молодым и перспективным исследователем, способным ставить и самостоятельно решать серьезные задачи в области молекулярного строения и стереохимии.

Заключение по диссертации По своему содержанию, объектам и набору методов исследований диссертация Тихонова Дениса Сергеевича «Исследование структуры и внутренней динамики свободных молекул с плоскими и сферическими ароматическими ядрами методом газовой электронографии» является научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления детального строения шести молекул, имеющая значение для развития стереохимии ароматических соединений, а также

предложен новый способ вычисления погрешностей в структурных параметрах, важный в плане совершенствования метода газовой электронографии. Рассматриваемая диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия по областям исследования: пункт 1 в части «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул...». По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа полностью отвечает критериям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Тихонов Денис Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-
технологический университет» (ИГХТУ),
доктор химических наук, профессор



Гиричев Георгий Васильевич

153000, г. Иваново,
Шереметевский просп., 7
тел.: 8(4932)32-92-41
+7(903)632-41-31
girichev@isuct.ru

