

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Целью диссертационной работы Д.С. Тихонова является исследование структуры молекул шести ароматических соединений: нитробензола, 1,3,5-тринитробензола, пиразинамида (пиразин-2-карбоксамид), гистамина (2-(4-имидазолил)этиламин), 9,12- I_2 -кклозо-1,2-дикарбододекаборана и 9,12- Br_2 -кклозо-1,2-дикарбододекаборана. Все выбранные соединения обладают ароматичностью. Первые четыре молекулы имеют плоское ароматическое ядро, а два последних карборана – сферическое ядро. Среди представленных объектов присутствуют молекулы, имеющие ароматические ядра как с гетероатомами (пиразинамид, гистамин и карбораны), так и без них (нитробензол и 1,3,5-тринитробензол). Характер заместителей здесь тоже различается: нитробензол, 1,3,5-тринитробензол и пиразинамид имеют заместители с π -электронной системой, в то время как гистамин и карбораны - без нее. В пиразинамиде и гистамине присутствуют сильные внутримолекулярные взаимодействия между заместителем и ароматическим ядром.

Основным экспериментальным методом исследования в данной работе является метод газовой электронографии, давно нашедший широкое применение для установления структуры свободных молекул. Кроме того, диссертант активно использовал разнообразные квантово-химические расчеты. При исследовании некоторых объектов Д.С. Тихонов использовал в структурном анализе, помимо данных газовой электронографии, литературные данные, полученные с помощью других экспериментальных методов. Так, для нитробензола и гистамина были известны вращательные постоянные, найденные методом вращательной спектроскопии (микроволновая спектроскопия); для нитробензола и 1,3,5-тринитробензола были доступны данные колебательной спектроскопии поглощения в инфракрасной области, а также спектры комбинационного рассеяния. Хотелось бы отметить, что в работе помимо обширного экспериментального материала представлены интересные теоретические и методологические разработки.

Актуальность и значимость представленной работы определяют, прежде всего,

научная и практическая важность полученных в ней на высоком современном уровне данных о строении ароматических элементоорганических соединений и вклад в разработку концепции ароматичности как одного из важнейших понятий теоретической химии. Изучение строения свободных ароматических молекул, не подверженных влиянию межмолекулярных сил, представляет особый интерес с точки зрения структурной химии. Полученные данные о равновесной структуре молекул могут использоваться для дальнейшего развития концепций структурной химии, для объяснения реакционной способности соединений, а также при калибровке квантово-химических методов расчета, разработке полуэмпирических моделей строения вещества и т.п.

Следует отметить также **практическое значение** выбранных для исследования соединений. Производные нитробензола используются в качестве взрывчатых веществ и как компоненты ракетных топлив и порохов. Некоторые производные нитробензола используются в составе лаков и красок, некоторые применяются в медицине. Пиразинамид – лекарственный препарат, применяемый при лечении туберкулеза. Он оказывает активное бактерицидное действие. Гистамин – биогенный амин, медиатор аллергических реакций немедленного типа. Участвует в регуляции жизненно важных функций организма, его считают регулятором многих физиологических процессов. Гистамин также находит применение в медицине в качестве лекарственного препарата. Исследование структуры биологически активных соединений пиразинамида и гистамина поможет в изучении механизма их участия в физиологических процессах, протекающих в организме человека. Карбораны – класс соединений, которые находят все более широкое применение в промышленности. Карборансодержащие полимеры можно использовать как термостойкие покрытия, смазки, способные выдерживать облучение при высоких температурах, стойкие материалы для армированных пластиков, для изготовления ракетного топлива и углеводопластов.

Несомненно **научная новизна** представленной Д.С. Тихоновым диссертационной работы. В ней впервые определены экспериментальные геометрические параметры молекул пиразинамида, гистамина, и карборанов 9,12- X_2 -клозо-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ ($X=I, Br$) в газовой фазе. Равновесные геометрические параметры нитробензола получены с использованием экспериментальных данных газовой электронографии, колебательной и вращательной спектроскопии, а также результатов квантово-химических расчётов, в рамках наиболее теоретически последовательной модели с прямым учетом движений большой амплитуды. Экспериментальная равновесная структура 1,3,5-тринитробензола получена при первом в истории электронографии использовании динамической модели, учитывающей три дви-

жения большой амплитуды. Исследована динамика таутомерных и конформационных превращений в гистамине. Предложен механизм установления таутомерного равновесия в паре гистамина, объясняющий экспериментальные наблюдения. 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. На примере молекулы 1,3,5-тринитробензола продемонстрирована методология анализа симметрии поверхности потенциальной энергии. Получена оценка для ресурсоемкости построения многомерных динамических моделей в методе газовой электронографии, основанная на анализе симметрии движений большой амплитуды. Предложена методика оценки масштабирующего множителя для поверхности потенциальной энергии движений большой амплитуды. Применимость данной методики в спектроскопическом и структурном анализе была протестирована на примере молекулы нитробензола.

Результаты диссертационной работы Д.С. Тихонова изложены в 8-ми **публикациях**: 6-ти статьях в международных научных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК РФ, и 2-х тезисах докладов на всероссийской и международной конференциях. Можно отметить, что в списке публикаций аспиранта находятся статьи в таких высокорейтинговых журналах как Phys. Chem. Chem. Phys. и Inorg. Chem.

По формальным признакам кандидатская диссертация Д.С. Тихонова построена в традиционной манере. **Структура и объем** диссертации таковы: введение, 6 глав, заключение, список литературы (226 ссылок на отечественные и зарубежные источники), а также приложение. Работа изложена на 159 страницах, включает 24 таблицы и 34 рисунка.

Введение представляет общую характеристику работы, описывает актуальность темы, цели исследования, научную новизну и значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена описанию современного состояния метода газовой электронографии. Изложены основы эксперимента и методика структурного анализа, рассмотрены теоретические модели, используемые для интерпретации экспериментальных данных, рассказано о способах извлечения информации о структуре и динамике молекул. Особый интерес представляет раздел о программном обеспечении метода. Составлена сводная таблица, характеризующая возможности применения различных современных программ, которые могут быть использованы при структурном анализе данных экспери-

мента. Эта глава написана на высоком теоретическом уровне и анализ, проведенный автором, может быть весьма полезным для специалистов, работающих в этой области.

Вторая глава рассказывает о современных концепциях ароматичности. Описаны модели плоской и сферической ароматичности. Подчеркивается связь плоской и сферической ароматичности между собой. Возмущенный двумерный жесткий ротатор рассматривается как модель ароматичности в плоских циклических полиенах (по аналогии с трехмерным жестким ротатором в случае сферической ароматичности). Дана оценка энергетической щели между π - и σ -системами в плоских циклических полиенах.

В третьей главе описано исследование структуры молекул и внутренней конформационной динамики нитробензола и 1,3,5-тринитробензола. Подробно рассмотрены движения большой амплитуды – вращение нитрогруппы в нитробензоле и трех нитрогрупп в тринитробензоле. Учет трех движений большой амплитуды в рамках динамической модели анализа электронографических данных выполнен автором впервые. Этому способствовало проведение симметричного анализа поверхности потенциальной энергии 1,3,5-тринитробензола. При структурном анализе использованы также найденные в литературе спектроскопические данные, а также экспериментальные ИК спектры газовой фазы нитробензола, полученные в ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского.

Четвертая глава посвящена изучению структуры молекулы пиразинамида. Подробно рассказывается о структурном анализе электронографических данных для молекулы пиразинамида. Сравнены геометрические параметры ароматического кольца в молекулах пиразинамида и пиразина. Отмечена деформация кольца пиразина при замещении водорода аминогруппой.

В пятой главе представлены результаты изучения молекулы гистамина, рассказывается об исследовании таутомерных и конформационных превращений. Для молекулы гистамина из данных газовой электронографии, квантовой химии и вращательной спектроскопии установлены равновесные структуры шести различных таутомеров и конформеров, находящихся в равновесной смеси. Изучена таутомерная и конформационная динамика для молекулы гистамина в газовой фазе. Предложенный механизм таутомеризации и моделирование конформационной динамики в гистамине объяснили различный состав пара, наблюдаемый в экспериментах газовой электронографии и вращательной спектроскопии.

В шестой главе изложены результаты исследования равновесной структуры 9,12- I_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборана и 9,12- B_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборана. Эти данные автор получил впервые, используя метод газовой электронографии с учетом результатов квантово-химических расчетов. Сравнение геометрических параметров структуры иссле-

дованных молекул с геометрическими параметрами (r_g) молекулы незамещенного клозо-1,2-дикарбододекаборана в пределах ошибок эксперимента не обнаруживает заметной разницы в длине связей в каркасе C_2B_{10} .

Заканчивается диссертация **заключением**, в котором автор сформулировал 7 основных выводов.

В целом диссертационная работа Д.С. Тихонова выполнена на высоком научном уровне, сочетая в себе глубокие экспериментальные исследования и интересные теоретические, а также методологические разработки.

Замечания:

- В диссертационной работе слабо представлены традиционные графические материалы, наглядно характеризующие качество обработки экспериментальных данных. Ни в тексте диссертации, ни в приложениях не приведены кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов, $sM(s)$ и соответствующие кривые интенсивности рассеяния электронов $I(s)$, а также линии фона. Автор ограничивается только иллюстрацией кривых радиального распределения.
- Автор приводит только результаты определения межъядерных расстояний связанных атомов и валентных углов, игнорируя такие интересные параметры как расстояния между несвязанными атомами, амплитуды колебаний пар атомов и различные колебательные поправки.
- В приложении, в таблицах 6.3 – 6.17, представляющих результаты определения геометрических параметров изученных молекул, отсутствуют соответствующие им интегральные факторы рассогласования R_f экспериментальных и рассчитанных функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов.

Однако сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Дениса Сергеевича Тихонова. Им представлено цельное, содержательное, интересное научное исследование, которое выполнено на высоком современном научном уровне и в котором хорошо сочетаются экспериментальная и теоретическая составляющие. По объему, новизне и значимости результатов работа отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

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 элементоорганических 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.

Заведующий кафедрой аналитической химии
Московского технологического университета,
Института тонких химических технологий



А.А. Ищенко

Подпись А.А. Ищенко заверяю:

Первый проректор Московского технологического университета



Н.И. Прокопов

<<18>> апреля 20