

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Мещеряковой Екатерины Сергеевны
«МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЯДА
 α,ω -АЛКАН-ДИТИОЛОВ, 1,5,3-ДИТИАЗЕПАНОВ И 1,2-БЕНЗО-1,5,3-
ДИТИАЗЕПИНОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Е.С. Мещеряковой посвящена изучению закономерностей пространственного строения и кристаллической структуры этан-1,2-дитиолов в составе широкого класса производных 1,2-дизамещенных этанов. Следует отметить, что несмотря на большое число работ по исследованию молекулярной и кристаллической структуры 1,2-дитиоловых производных методами рентгеноструктурного анализа, в литературе отсутствуют сведения о систематическом изучении закономерностей пространственного строения таких систем. При этом неоднократно подчёркивается практическая значимость 1,2-дитиоловых производных в плане создания на их основе новых металлокомплексных соединений и биологически активных веществ. Известно, что реакционная способность и практически полезные свойства органических и элементоорганических соединений зависят от их пространственного строения и конформационного поведения.

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что исследование закономерностей пространственного строения, супрамолекулярной ассоциации и кристаллической структуры веществ и материалов необходимо для разработки подходов к направленному синтезу инновационных материалов с практически полезными свойствами, такими как биологическая активность, люминесценция, каталитические и сенсорные способности и многие другие.

Научная новизна и практическая значимость работы определяются тем, что на основе исследования молекулярной и кристаллической структуры 22 новых соединений и подробного анализа литературных данных сформулированы закономерности строения циклических и ациклических производных α,ω -алкан- и 1,2-бензодитиолов в кристаллической фазе.

- Впервые на основе собственных исследований и по литературным данным проведен систематический анализ молекулярной и кристаллической структуры ациклических производных α,ω -алкандитиолов, отличающихся длиной структурного

фрагмента $S-(CH_n)_m-S$, и найдены закономерности конформации этих молекул в зависимости от числа метиленовых групп между атомами серы.

- Установлено, что в молекулах симметрично замещённых α,ω -бис-сульфанилалканов в кристаллах структурный фрагмент $S-(CH_n)_m-S$ имеет преимущественно плоскую зигзагообразную конформацию независимо от числа метиленовых звеньев. Показано, что α,ω -бис-сульфанилалканы с четным числом CH_2 -групп в метиленовой цепи в преобладающем числе случаев занимают частное положение в кристалле, то есть центры молекул занимают центры симметрии в кристаллах, тогда как молекулы с нечётным числом метиленовых групп, являющиеся нецентросимметричными, кристаллизуются в общем положении или на осях второго порядка.
- На основе анализа молекулярной и кристаллической структуры восьми новых аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепанов показано, что особенности конформации молекул и варьирование длин связей в них могут быть описаны проявлениями стереоэлектронных эффектов на участке $N-C-S$ в 1,5,3-дитиазепановом цикле.
- Показано, что в кристаллах производных 1,5,3-дитиазепана, молекулы которых не содержат асимметричного углеродного атома в аминокислотном заместителе, образуются циклические водородносвязанные димеры. В структурах производных с асимметричным углеродным атомом в аминокислотном фрагменте за счёт водородных связей образуются бесконечные цепочки даже в центросимметричных кристаллах.
- В результате исследования молекулярной и кристаллической структуры пяти новых галогенфенильных производных бензо-1,5,3-дитиазепинов показано, что в них реализуется конформация 7-членного гетероцикла «кресло», а увеличение длины $C-S$ и укорочение $C-N$ связей описываются проявлениями стереоэлектронных эффектов на двух геминальных $N-C-S$ фрагментах.

Таким образом, в результате выполненной работы выявлены основные закономерности строения соединений ряда α,ω -бис-сульфанилалканов, 1,5,3-дитиазепанов и бензо-1,5,3-дитиазепинов, а также определены невалентные взаимодействия, определяющие их супрамолекулярную ассоциацию в кристаллах, что открывает возможность проведения направленного дизайна перспективных веществ и молекулярных материалов на их основе.

Диссертация состоит из введения, трех глав основной части, в которых изложены и проанализированы результаты проведенных исследований, заключения, выводов, списка литературы (149 ссылок) и приложения. Материал диссертации изложен на 117 страницах и включает 16 таблиц и 36 рисунков.

Во **введении** сформулирована актуальность темы, поставлены цели диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость, приведены названия исследованных соединений, описана методология работы и выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором изложены основы и терминология конформационного анализа ациклических и гетероциклических молекул, и в частности, ω -бис-сульфанилалканов, 1,4-дитиепанов и 1,5-бензодитиепинов. Также в обзоре приведены сведения о практической ценности перечисленных выше соединений.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, первый раздел которой является также литературным обзором, в котором приведены известные структуры симметрично замещённых α,ω -алкандитиолов, циклических производных этан-1,2-дитиола и 1,5-бензодитиепинов, депонированные в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных. В следующем разделе описана методика и результаты рентгеноструктурного исследования обсуждаемых соединений. В разделе 2.3 описана методика и аппаратура ЯМР-экспериментов и приведены ПМР-и и масс-спектры соединений 3 – 8. В разделе 2.4 приведены схемы синтеза исследованных соединений. В следующих разделах кратко описаны применяемые методы квантовохимических расчётов, расчётов межмолекулярных взаимодействий в кристаллах по методу анализа функции распределения электронной плотности в рамках подхода Р. Бейдера, расчёта энергии межмолекулярных взаимодействий по методу А. Гавезотти(PIXEL).

В **Главе 3, «Результаты и обсуждение»**, изложены результаты работы – проведён конформационный анализ исследованных соединений, сравнение их геометрии с геометрией аналогичных молекул, найденных в Кембриджской базе, обсуждаются основные геометрические параметры молекул, возможные проявления стереоэлектронных эффектов в этих молекулах. На основании результатов квантовохимических расчётов сделаны выводы об основных (энергетически выгодных) конформациях циклических молекул. Проанализированы кристаллические структуры исследованных соединений, сделаны заключения о структурообразующих взаимодействиях в кристаллах этих соединений.

Рассмотрены возможные проявления стереоэлектронных взаимодействий в циклических молекулах.

Содержательная часть диссертации завершается заключительным разделом – Заключением и Выводами.

Следует отметить, что исследования выполнены на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, с применением современных приборов и оборудования, высокочувствительных расчётов по современным программам квантово-химических вычислений. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованы и имеют научную новизну. Основанные на большом объеме экспериментальных данных выводы соответствуют содержанию работы.

Автореферат достаточно полно и хорошо передает содержание диссертационной работы.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в ведущих российских и международных журналах, прошли апробацию на представительных национальной и международной конференциях.

Достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований, достоверность и значимость выводов, является использование комплексного подхода к анализу молекулярной и кристаллической структуры, основанного на обсуждении результатов рентгеноструктурного исследования, данных ЯМР-спектроскопии, квантово-химических вычислений, анализа функции распределения деформационной электронной плотности. Автор проявила высокую квалификацию и мастерство при выполнении рентгеноструктурных экспериментов и тщательного вдумчивого анализа результатов исследования сложных органических соединений в кристаллической фазе.

Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней действительно получены новые результаты, являющиеся существенным вкладом в развитие структурной химии органических соединений.

Такая большая по объёму и результатам работа, несомненно, имеет ряд недостатков, относящихся в первую очередь к способу представления материала и оформлению работы.

Первое замечание касается литературного обзора. Хотелось бы видеть в нём кроме подробного описания основ конформационного анализа хотя бы краткий обзор литературных данных по структурам ациклических алканитиолов. Перечисленные в начале второй главы структуры из Кембриджской базы и круговые диаграммы в Приложении Б не дают представления об имеющихся данных относительно конформационного анализа соединений, подобных изученным в диссертации. На мой взгляд, следовало проанализировать хотя бы доступные оригинальные публикации, возможно, в некоторых из них также были представлены объяснения наблюдаемых авторами конформаций и проведён анализ кристаллической структуры обсуждаемых соединений. Также хотелось бы увидеть статистический анализ структур, сколько имеется в базе структур с чётным числом метиленовых групп между атомами серы и сколько с нечётным. Возможно, что наблюдаемое автором явление лучшей кристаллизации «чётночленных» соединений по сравнению с «нечётночленными» является общей закономерностью, или свойственны только группе соединений, исследованных соискателем.

Второе замечание касается применяемой соискателем терминологии. Начнём с названия раздела 1.1 «Молекулярное и кристаллическое строение....». Существует общепринятый термин «кристаллическая структура», который и следует применять. Более удачным было бы название раздела «Молекулярное строение и кристаллическая структура...». На стр.17 обсуждается «молекулярное и конформационное строение...», что также неудачно. Можно проще – «молекулярное строение и конформация....». На стр. 24 применён термин «двуядерный макроцикл» вместо общепринятого «биядерный». В экспериментальной части на стр. 34: «Атомы Н рассчитаны геометрически», но рассчитываются не атомы, а координаты атомов. Кстати, здесь есть расхождение с авторефератом, в котором указывается, что «Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно» (стр. 5 авторефера). При описании молекул с ацетилацетонатными заместителями на стр. 50 приводится термин «гипервалентный атом водорода...». Из работ К.А. Лысенко, проводившего прецизионное исследование соединений с этим фрагментом, известно, что атом Н в ацетилацетонатной группе делокализован между двумя атомами кислорода, образуя с одним из них ковалентную связь, с другим – сильную водородную связь. В обычном (даже низкотемпературном) рентгеноструктурном эксперименте этот атом водорода выявляется в усреднённой позиции симметрично между двумя атомами кислорода. На стр. 57 приведена фраза «Структура 9 кристаллизуется в

точечной группе Р-1». Известно, что структура – это то, что уже наблюдается в кристалле. Кристаллизуется соединение 9, и симметрию кристалла описывает не точечная, а пространственная группа! На стр. 77 приведена фраза «Асимметрическая ячейка кристалла 19 вмещает в себя две независимые молекулы». В кристалле можно выделить асимметричную часть элементарной ячейки, которая состоит из 1 или 2, или более, независимых молекул. На стр. 78 утверждается, что молекулы 20 и 22 являются изоструктурными, поэтому имеют сходную кристаллическую структуру. На самом деле молекулы 20 и 22 имеют аналогичное строение, отличаясь только галогеновыми заместителями в фенильном фрагменте, и в результате образуют изоструктурные кристаллы!

Следующая группа замечаний относится к ошибкам в описании. Так, на стр. 14 написано, что «...плоская зигзагообразная конформация сохраняется вплоть до циклодекана...». По-видимому, имелось в виду, что до нормального декана. На Рис.1.6 показана структурная формула бензо-производных, в которой положения атомов в молекулах обозначены символами R₂ и R₃. Обычно так обозначают заместители при атомах гетероцикла, тем более что при одном из атомов цикла показан заместитель R₁. Гетероатомы в циклах обычно обозначают символами X. В экспериментальной части нарушено правило написания пространственных групп симметрии кристаллов. Подстрочными символами обозначают только винтовые оси, все остальные символы групп пишутся в строку, например, P₂₁/c, P₂₁2₁2₁, Pbca. Раздел 2.4 «Схемы синтеза» следовало убрать, поскольку соисполнитель не синтезировала исследованные соединения.

Некоторые замечания по диссертации и автореферату связаны только с опечатками и грамматическими ошибками. Так, например, в списке использованных источников в ссылке 3 перепутаны инициалы Петра Марковича Зоркого. При этом в ссылке 2 его же статья процитирована правильно.

Указанные выше замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую оценку работы. Диссертация Е.С. Мещеряковой представляет собой проведенное на высоком уровне полное и глубокое исследование, законченную научно-квалификационную работу, являющуюся заметным вкладом в развитие физической химии органических соединений. По **актуальности** темы, объему выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям и критериям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением

Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, решены актуальные научные проблемы, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Литвинов Игорь Анатольевич

Доктор химических наук по специальности

02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – физическая химия,

Профессор,

Главный научный сотрудник

Лаборатории дифракционных методов исследования

Института органической и физической химии

им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного

подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

20 мая 2019 г.

Почтовый адрес:

ФИЦ КазНЦ РАН



Подпись Анисимова Е. В.
Заверяю нач. ср. РСС
Анисимова Е. В.
"20" 05 2019 г.

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова – обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,

Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: