

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по науке

ФГБУН Новосибирского

института органической химии

им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

д.х.н. Третьяков Е.В.

« 31 мая » 2019 г.

О Т З Ы В

Ведущей организацией – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) на диссертационную работу Мещеряковой Екатерины Сергеевны, выполненную на тему «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.

Актуальность. Расположение молекул в молекулярных кристаллах определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями, однако, надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению, целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей для последующего применения их в целенаправленном синтезе кристаллических твердых форм с заранее заданной структурой и свойствами. Особый интерес вызывают циклические и ациклические производные α,ω -алкан- и 1,2-бензодитиолов на пути применение их в качестве лигандов в каталитических системах, в молекулярной электроники, в моделировании биохимических процессов. Диссертационная работа Мещеряковой Екатерины Сергеевны посвящена установлению пространственного строения производных α,ω -бис-сульфанилалканов, 1,5,3-дитиазепанов и бензо1,5,3-дитиазепинов. До работы Екатерины Сергеевны в литературе

обсуждались в основном геометрические характеристики этих комплексов, но мало внимания уделялось анализу межмолекулярных контактов и супрамолекулярной структуре. Таким образом, актуальность работы в большей степени связана с систематическим анализом межмолекулярных контактов в кристаллах и изучением супрамолекулярной структуры новых и ранее известных соединениях этого ряда, а также влияния стереоэлектронных эффектов на молекулярную структуру производных бензо-1,5,3-дитиазепинов. Для выполнения этой работы Екатерина Сергеевна проделала большую работу по рентгеноструктурным, кристаллохимическим, топологическим и квантово-химическим исследованиям для определения структурообразующих факторов в вышеназванных соединениях, что несомненно является актуальным исследованием для решения такой фундаментальной задачи в инженерии кристаллов, как корреляция структура – свойства.

Научная новизна диссертационной работы Мещеряковой Екатерины Сергеевны заключается в определении строения методом рентгеноструктурного анализа 22 новых производных α,ω -биссульфанилалкана. Проведен анализ молекулярной и кристаллической структуры 92 симметричных α,ω -алкан-дитиолов, депонированных в Кембриджской базе структурных данных. Впервые для гомологического ряда ($n(CH)=1-6$) α,ω -бис-сульфанилалканов показано преобладание плоской зигзагообразной конформации в конденсированном состоянии независимо от числа метиленовых групп в цепи. Показано, что в ряду конформационно заторможенных аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепана гетероциклический фрагмент принимает только твист-конформации, тогда как для бенздитиазепинов, содержащих конформационно-жёсткий фенил-1,2-дитиоловый фрагмент, реализуется только кресло. В работе установлена роль стереоэлектронных эффектов в стабилизации реализующихся конформаций гетероциклов в ряду вышеназванных соединений.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 117 страницах, включает 36 рисунков, 16 таблиц и состоит из введения, 3-х глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждения результатов, а также заключения, выводов, списка библиографических ссылок и приложения.

Во **введении** описывается актуальность выбранного направления, отмечаются работы предыдущих исследований, формулируются цели и задачи диссертационной работы, показывается научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

Первая глава представляет собой довольно обширный литературный обзор.

Мещерякова Екатерина Сергеевна подробно изучила все предыдущие исследования, посвященные описанию молекулярной и кристаллической структур α,ω -алкантиолов, 1,4-дитиепанов и 3,4-дигидро-2Н-1,5-бензодитиепинов, а также их физико-химическим и биологическим свойствам. Екатерина Сергеевна выяснила, что авторы не уделяли достаточного внимания как детальному анализу межмолекулярных контактов в данных соединениях, так и способам взаимной укладки молекул в кристаллах.

Во второй главе описан метод рентгеноструктурного анализа и приведена таблица параметров рентгеноструктурных экспериментов для 22 новых соединений, из которой можно судить о качестве и достоверности данных экспериментов. Также описана методика ЯМР-экспериментов, приведены схемы синтеза. Кратко описана методика квантово-химических расчетов, теоретических расчетов в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» и расчёт энергии межмолекулярных взаимодействий по методу PIXEL.

В третьей главе Екатериной Сергеевной проводится изучение молекулярной и кристаллической структуры новых α,ω -биссульфанилалканов, новых аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепана и новых галогенфенильных производных бензо-1,5,3-дитиазепинов. Много внимания уделено изучению межмолекулярных взаимодействий в кристаллах данных соединений, как их геометрическим характеристикам из рентгеноструктурных экспериментов, так и энергетическим характеристикам этих взаимодействий, полученных из теоретических расчетов в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» и в некоторых случаях по методу PIXEL.

Практическая значимость диссертационной работы Мещеряковой Екатерины Сергеевны заключается в том, что сделан очередной кристаллохимический шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры производных 1,2-дизамещенных этанов. Продолжение данной работы может привести к решению фундаментальной задачи корреляции «структура – свойства».

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Диссертация написана ясным языком, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации замечаний не вызывает.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме диссертации диссертант имеет 8 научных трудов, из которых 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в Scopus и Web of Science, и 2 тезиса докладов в сборниках материалах конференций.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Результаты и выводы данной диссертационной работы могут быть использованы для направленного синтеза циклических и ациклических производных α,ω -алкан- и 1,2-бензодитиолов во всех химических институтах РАН, например, таких как Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Некоторые из исследованных в работе новых соединений могут быть использованы для создания катализаторов в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, а также для создания препаратов для сельского хозяйства в институтах ВАСХНИЛ.

Замечания по диссертационной работе

Однако, при прочтение диссертации возникает ряд вопросов и замечаний дискуссионного характера.

1. На фоне огромного экспериментального материала сделано мало обобщающих выводов и заключений. Особенно это касается квантово-химических расчетов и топологического анализа в рамках теории Р. Бэйдера «Атомы в молекулах». В диссертации много внимания уделяется данному анализу, приводятся огромные таблицы топологических параметров межмолекулярных взаимодействий и энергии данных взаимодействий, рассчитанных по программе AIMALL. Подразумевается, что автор должен обобщить все значения в таблицах и привести соответствующие выводы по этим расчетам. Возможно, автор этого не делает, понимая слабые стороны топологического анализа рассчитанной функции распределения электронной плотности по отношению к кристаллам. Если рассчитывается димерная пара, которая вырвана из кристаллического окружения, то мы имеем ситуацию нестабильности (не лежит в энергетическом минимуме), и после уточнения без кристаллического окружения есть вероятность получить недостоверные данные по наличию и энергии межмолекулярных взаимодействий. Т.о. анализ критических точек для кристаллов всегда проблематичен. Например, критические точки цикла могут попадать рядом с критическими точками связи. Лучшим вариантом, конечно, было бы проведение прецизионных рентгеноструктурных экспериментов, но, к сожалению, это не всегда возможно.
2. В диссертационной работе много места уделено анализу водородных связей, однако, геометрические параметры водородных связей часто не приводятся на ближайших страницах и их надо искать по всей диссертации. В таблицах из

параметров водородных связей приводится только расстояние Н...Акцептор, что не совсем правильно, так как из рутинного рентгеноструктурного эксперимента координаты атомов Н достоверно определить чаще всего нельзя, их положения рассчитываются геометрически. Поэтому более правильно для водородных связей приводить расстояние Донор...Акцептор.

3. Также вызывает некоторое недоумение первый вывод, когда напрашивается фраза: «Всё новое – хорошо забытое старое». Факт, отмеченный в первом выводе, хорошо известен в кругу кристаллографов и преподается во всех учебных курсах по химии твердого тела.
4. Не отмечен отдельным выводом, а «размазан» по остальным выводам, действительно, значимый результат данной работы, а именно, установление методом РСА структуры 22 новых соединений.

Всё вышесказанное не умаляет значимости данной работы. В целом диссертационная работа «Молекулярная и кристаллическая структура ряда α,ω-алкан-дитиолов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук соответствует паспорту специальности 02.00.04 – **Физическая химия**, оставляет положительное впечатление, выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 №842.

Мещерякова Екатерина Сергеевна, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на семинаре Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН "20" мая 2019 г., протокол №6.

Багрянская Ирина Юрьевна

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), ученое звание – старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Центра спектральных исследований ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

E-mail: bagryan@nioch.nsc.ru

“31” 05 2019 г.

Багрянская И.Ю.

Гатилов Юрий Васильевич

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), ученое звание – старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Центра спектральных исследований ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

E-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

“31” 05 2019 г.

Гатилов Ю.В.

Подписи д.х.н, в.н.с. И.Ю. Багрянской и д.х.н, в.н.с. Ю.В. Гатилова

Подтверждаю Ученый секретарь ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

“31” 05 2019 г.



Бредихин Р.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9

Тел.: (383) 330-88-50, факс: (383) 330-97-52

E-mail: benzol@nioch.nsc.ru

Сайт: <http://www.nioch.nsc.ru>