ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.198.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 июня 2019 г. № 8

О присуждении Мещеряковой Екатерине Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Молекулярная и кристаллическая структура ряда α,ω-алкан-дитиолов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов»в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 17 апреля 2019 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом Д 002.198.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 года).

Соискатель – Мещерякова Екатерина Сергеевна, 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет». С 2012 по 2016 г. обучалась в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа

Российской академии наук – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, где освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки по научной специальности 02.00.03 Органическая химия (удостоверение № 90/652.3 и справка об обучении № 88/652.3 от 20.03.2019 г.).

В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в лаборатории структурной химииИнститута нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук).

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Халилов Леонард Мухибович, заведующий лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук; главный научный сотрудник лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Литвинов Игорь Анатольевич – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, главный научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – Обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации;

Вакулин Иван Валентинович – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Официальный оппонент д.х.н. Литвинов Игорь Анатольевич в своем положительном отзыве приводит следующие вопросы и замечания:

Первое замечание касается литературного обзора. Хотелось бы видеть в нем, кроме подробного описания основ конформационного анализа, хотя бы краткий обзор литературных данных по структурам ациклических алкандитиолов. 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 проведен анализ кристаллической структуры обсуждаемых соединений. Также хотелось бы увидеть статистический анализ структур, сколько имеется в базе структур с четным числом метиленовых групп между атомами серы и сколько с нечетным. Возможно, что наблюдаемое автором явление лучшей кристаллизации «четночленных» соединений по сравнению с «нечетночленными» является общей

закономерностью, или свойственны только группе соединений, исследованных соискателем.

Второе замечание касается применяемой соискателем терминологии. Начнем 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 применен 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 уточены изотропно» (стр. 5 автореферата). 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 их них ковалентную связь, с другим – сильную водородную связь. В обычно (даже низкотемпературном) рентгеноструктурном эксперименте этот атом водорода является в усредненной позиции симметрично между двумя атомами кислорода. На стр. 57 приведена фраза «Структура 9 кристаллизуется в точечной группе P-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 «Асимметричная 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 ввиду, 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 обозначаются только винтовые оси, все остальные символы групп пишутся в строку, например, $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, Pbca. Раздел 2.4 «Схемы синтеза» следовало убрать, поскольку соискатель 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.

Литвинов Игорь Анатольевич также отметил, что указанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую оценку работы.

Официальный оппонент д.х.н. Вакулин Иван Валентинович в своем положительном отзыве отмечает высокую актуальность диссертационной работы, заключающуюся в расширении представлений о конформационной подвижности, стереоэлектронных эффектах и особенностях внутри- и межмолекулярных взаимодействий соединений содержащих 1,2-дитиоловый фрагмент, а также взаимосвязи отмеченных свойств с кристаллической структурой, и приводит следующие замечания:

1. Известно, что методы DFT и B3LYP, в частности, плохо воспроизводят межмолекулярные взаимодействия. В этой связи адекватность использованного

приближения B3LYP/6-31G(d,2p) с несбалансированным базисным набором представляется недостаточно обоснованной.

2. Все значения расчетных энергетических параметров приведены в ккал/моль. В том числе и прочности неклассических водородных связей. Например по данным автора прочность водородной связи C-H...O в изучаемых соединениях составляет до 4,12 ккал/моль. В пересчете на кДж/моль эта связь сопоставима по прочности с обычной водородной связью O-H...O.
3. Оппонент считает, что использование современного метода анализа электронной плотности NBO в сравнении с данными AIMAll расширило бы ценность полученных расчетных данных.
4. В экспериментальной части, в отличие от классических синтетических работ, даны только схемы синтезов без указания конкретных методик, выходов продуктов, условий проведения и методов выделения.
5. Раздел экспериментальной части посвященный квантов-химическим расчетам занимает всего 2 стр. и не позволяет составить детального представления обиспользованных автором конкретных приемов, подходов и расчетных формул, при проведении и обработке результатов квантово-химических вычислений.
6. Наличие описок, опечаток и несогласованных фрагментов в тексте диссертации, например, 4 абзац на стр.39.

Вакулин Иван Валентинович отметил, что присутствующие в работе замечания и недостатки не снижают ее научный уровень и практическую значимость.

В отзывах официальных оппонентов дано заключение, что диссертационная работа Мещеряковой Екатерины Сергеевны «Молекулярная и кристаллическая структура ряда α,ω-алкан-дитиолов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов» представляет собой завершенную научную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для физической химии в области изучения особенностей и закономерностей пространственного и

электронного строения гетероциклических соединений и является заметным вкладом в развитие физической химии органических соединений. Диссертационная работа Мещеряковой Е.С. соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а ее автор, Мещерякова Е.С., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности02.00.04 – Физическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Багрянской Ириной Юрьевной, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, ведущим научным сотрудником Центра спектральных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, и Гатиловым Юрием Васильевичем, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, ведущим научным сотрудником Центра спектральных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, и утвержденном заместителем директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук доктором химических наук Третьяковым Евгением Викторовичем, указала, что диссертационная работа Мещеряковой Е.С. по обладает актуальностью, научной новизной. Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что сделан важный шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры производных 1,2-дизамещенных этанов. Продолжение данной работы будет способствовать решению фундаментальной задачи корреляции «структура–

свойства».практической значимостью. Результаты и выводы 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. 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.

В отзыве ведущей организации подробно проанализированы все аспекты работы и приведены следующие вопросы и замечания 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 H…Акцептор, что не совсем правильно, так как из рутинного рентгеноструктурного эксперимента координаты атомов H 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.

В заключении отмечается, что указанные замечания не умаляют значимости данной работы Е.С. Мещеряковой. В целом диссертационная работа Е.С. Мещеряковой 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 постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Мещерякова Екатерина Сергеевна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (отзыв прилагается).

Отзыв на диссертацию и автореферат Мещеряковой Екатерины Сергеевны обсужден на семинаре Центра спектральных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 6 от 20 мая 2019 г.

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus), 6 статей. Результаты работы были представлены на 2 российских и международных конференциях.

В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационного исследования: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах и тезисов докладов в сборниках научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Khalilov L. M., Structure of α,ω-*bis*-(pentane-2,4-dione-3-ylmethylsulfanyl)-alkanes and even/odd crystallization effects / L. M. Khalilov, A. R. Tulyabaev, **E. S. Mescheryakova**, N. S. Akhmadiev, Y. I. Timirov, O. A. Skaldin, V. R. Akhmetova // Journal of Crystal Growth. – 2015. – V. 426. – P. 214–220.
2. Tulyabaev, A. R. Intermolecular interactions and chiral crystallization effects in (1,5,3-dithiazepan-3-yl)-alkanoic acids / A. R. Tulyabaev, **E. S. Mescheryakova**, G. R. Khabibullina, L. M. Khalilov // CrystEngComm. – 2016. – V. 18. – P. 5686–5696.
3. Ахметова, В.Р. Мультикомпонентный синтез и биологическая активность (сульфанилалкил)замещенных азагетероциклов / В.Р. Ахметова, Н.С. Ахмадиев, **Е.С. Мещерякова**, Л.М. Халилов, А.Г. Ибрагимов // Химия гетероциклических соединений. – 2014. – Т. 50. – С. 806–815.
4. Akhmetova, V. R. Catalytic multicomponent thiomethylation of aliphatic 1,3-diketones as efficient one-potsynthesis of novel *bis*(1,3-diketone-2-ylmethylsulphanyl)alkanes / V. R. Akhmetova, N. S. Akhmadiev, Z. A. Starikova, A. R. Tulyabaev, **E. S. Mescheryakova**, A. G. Ibragimov // Tetrahedron. – 2015. – V. 71. – P. 7722–7728.

5. Khabibullina, G. R. A green synthesis in water of novel (1,5,3-dithiazepan-3-yl)alkanoic acids by the multicomponent reaction of amino acids, CH_2O and 1,2-ethanedithiol / G. R. Khabibullina, E. S. Fedotova, V. R. Akhmetova, **E. S. Mesheryakova**, L. M. Khalilov, A. G. Ibragimov // Molecular Diversity. – 2016. – V. 20. – P. 557–565.
6. Махмудиярова, Н.Н. Эффективный синтез циклофанов, включающих атомы N, S, циклоаминометилированиембензолдитиолов с участием катализаторов на основе Sm / Н.Н. Махмудиярова, Г.М. Киямутдинова, **Е.С. Мещерякова**, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – С. 1430–1437.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Салоутина Виктора Ивановича, доктора химических наук, профессора, член-корреспондента РАН, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, и **Щербакова Константина Вадимовича**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (отзыв без замечаний);

2. **Кривдин Леонид Борисович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук прислал положительный отзыв, в котором приведено пожелание в последующих работах изучить конформационное поведение производных α,ω-*бис*-сульфанилалканов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов не только в кристаллическом состоянии, но и в жидкости и провести между ними параллель;

3**. Сараева Виталия Васильевича**, доктора химических наук, профессора,

профессора кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» (отзыв без замечаний);

4. **Ананикова Валентина Павловича,** доктора химических наук, профессора, член-корреспондента РАН, заведующего лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук и **Гордеева Евгения Георгиевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (отзыв без замечаний);

5. **Талипова Рифката Фаатовича**, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» и **Латыповой Эльвиры Разифовны**, доктора химических наук, доцента кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» (отзыв без замечаний);

6. **Барташевич Екатерина Владимировна**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» прислала положительный отзыв, в котором содержится замечание: «В работе указано, что расчет энергии межмолекулярных взаимодействий осуществлен с помощью программы AIMAll. Это утверждение не верно сформулировано, программа AIMAll не выполняет расчет энергий взаимодействий, а позволяет лишь произвести топологический анализ электронной

плотности».

7. **Катаева Валерия Алексеевича**, доктора фармацевтических наук, профессора, заведующего кафедрой фармации института дополнительного профессионального образования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (отзыв без замечаний);

8. **Садыков Раис Асхатович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института Химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук прислал положительный отзыв, в котором в качестве пожелания указано, что во вводной части автореферата отмечено использование автором метода ЯМР спектроскопии, однако, далее в тексте автореферата не уделяется внимания такому мощному и информативному методу, в том числе и в области конформационного анализа.

В отзывах отмечается актуальность, высокий теоретический и экспериментальный уровень выполненной диссертационной работы, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Мещерякова Екатерина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук, профессор Литвинов Игорь Анатольевич является ведущим специалистом в области рентгенодифракционных исследований. Доктор химических наук Вакулин Иван Валентинович является специалистом в области

квантово-химических методов исследования строения органических соединений, а также в изучении механизмов реакций с их участием. Оппоненты имеют соответствующие публикации в журналах из Перечня ВАК и дали свое согласие на оппонирование. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук проводят научные исследования по следующим основным научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования: разработка аналитических и инструментальных методов установления структуры и строения органических соединений, в том числе проведение структурных исследований с применением монокристальной рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, а также с использованием квантово-химических методов. Результаты работ данного коллектива широко известны как в российских, так и международных научных кругах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **Впервые проведен** систематический анализ молекулярного и кристаллического строения циклических и ациклических производных α,ω-алкан- и 1,2-бензодитиолов, отличающихся конформационным состоянием общего структурного фрагмента $S–(CH_n)_m–S$ в исходных молекулах.

- **Установлено**, что производные α,ω-*бис*-сульфанилалканов в кристаллическом состоянии имеют преимущественно плоскую зигзагообразную конформацию независимо от числа метиленовых звеньев. **Впервые выявлено**, что α,ω-*бис*-сульфанилалканы с четным числом CH_2-групп в метиленовой цепи в преобладающем числе случаев занимают частное положение в кристалле, т.е. центры молекул занимают центры симметрии в кристаллах, тогда как нечетное

число метиленовых групп приводит к упаковке молекул в общем положении.

- **Установлена** молекулярная и кристаллическая структура восьми новых аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепанов и впервые показаны проявления стереоэлектронных эффектов на участке N–C–S в 1,5,3-дитиазепановом цикле. Выявлена взаимосвязь между наличием асимметричного углеродного атома в заместителе и типом формируемого синтона в ряду аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепана, которая заключается в образовании аминокислотными остатками без асимметричного углеродного атома циклических димеров и цепей за счет аминокислотных фрагментов с асимметричным углеродным атомом.

- **Впервые изучена** молекулярная и кристаллическая структуры пяти новых галогенфенильных производных бензо-1,5,3-дитиазепинов и найдены проявления стереоэлектронных эффектов на двух геминальныхN–C–S фрагментах, которые выражены в симбатном увеличении длины C–S и укорочении C–N связей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплексный подход, основанный на использовании ряда физико-химических методов исследования, таких как монокристальная рентгеновская дифрактометрия и 1D и 2D спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах 1H и 13C , а также квантово-химических расчетов.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что установленные в результате систематического анализа собственных и литературных кристаллохимических данных производных α,ω-биссульфанилалканов структурные закономерности, а также выявленные структурообразующие факторы в ряду производных α,ω-биссульфанилалкана, 1,5,3-дитиазепана и бензо-1,5,3-дитиазепинов вносят существенный вклад в развитие структурной химии S, N, O – содержащих соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что найденные закономерности

пространственного строения соединений ряда *α,ω-бис*-сульфанилалканов, 1,5,3-дитиазепанов и бензо-1,5,3-дитиазепинов, а также проявлений стереоэлектронных эффектов будут способствовать выявлению взаимосвязи «структура – активность» при разработке препаратов для сельского хозяйства, а также лигандов для создания эффективных катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: результаты экспериментальной работы, полученные в диссертации, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости и получены с использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Высокая достоверность результатов работы не вызывает сомнений и подтверждается данными, полученными с применением современных методов идентификации: монокристальной рентгеновской дифрактометрии, 1D и 2D спектроскопии ядерного магнитного резонанса 1H, 13C и квантово-химических расчетов. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках. Интерпретация полученных результатов проведена с использованием современных методов обработки информации, в том числе квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G(d,2p)) и программ обработки рентгеноструктурных данных PIXEL и AIMAll. Результаты исследований депонированы в Кембриджскую базу структурных данных;

идея базируется на сравнительном анализе структурных данных по пространственному строению конформационно подвижных **α,ω-биссульфанилалкана,** конформационно заторможенных **1,5,3-дитиазепана и** конформационно жестких **бензо-1,5,3-дитиазепинов** в сравнении с имеющимися даннымив современной отечественной и зарубежной литературе, а также кристаллографических данных из Кембриджской базы;

в литературном обзоре использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях;

в работе использованы современные системы сбора и обработки информации: лицензионное программное обеспечение для обработки рентгеноструктурных данных XCalibur E (CrysAlisPro, Olex2, Mercury 3.9, SHELX), электронные базы данных Scopus, SciFinder, Кембриджская база структурных данных, а также электронные версии статей в журналах зарубежных издательств: Wiley, RSC, Elsevier, Springer.

Личный вклад соискателя состоит в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, участии в выборе темы, постановке задач и плана исследований, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Автором выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов, спектроскопическое исследование растворов соединений методом ядерного магнитного резонанса, обработка и интерпретация полученных данных (в том числе с помощью квантово-химических расчетов) для производных α,ω-бис-сульфанилалканов и аминокислотных производных 1,5,3-дитиазепанов, а также галогенфенильных производных бензо-1,5,3-дитиазепинов.

На заседании 19 июня 2019 г. диссертационный совет пришел к выводу, что совокупность защищаемых положений позволяет заключить, что диссертация Мещеряковой Екатерины Сергеевны «Молекулярная и кристаллическая структура ряда α,ω-алкан-дитиолов, 1,5,3-дитиазепанов и 1,2-бензо-1,5,3-дитиазепинов» имеет важное научное и практическое значение для решения ряда фундаментальных проблем структурной химии. Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, и отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования.

На заседании 19 июня 2019 г. (протокол № 8) диссертационный совет принял решение присудить Мещеряковой Екатерине Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
Д 002.198.02 д.х.н., проф., академик РАН

_____/Юнусов Марат Сабирович

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 002.198.02 д.х.н.

_____/Фризен Анна Константиновна

19 июня 2019 г.