

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор химических наук, профессор




В.П. Захаров

«14» сентября 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), в лаборатории структурной химии.

В период с 01.09.2016 по 31.08.2020 Бикмухаметов Камиль Шамилович обучался в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (ИНК РАН). С 01.01.2017 по настоящее время работает ассистентом на кафедре Транспорта и хранения нефти и газа в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»).

В 2009 году Бикмухаметов Камиль Шамилович окончил факультет трубопроводного транспорта Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» с присвоением квалификации инженер по специальности «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ».

Справка об обучении № 31, содержащая данные о сдаче кандидатских экзаменов по следующим дисциплинам: история и философия науки (химические науки) («отлично», 26 мая 2017 г.), иностранный язык (английский) («отлично», 31 мая 2017 г.), специальности 02.00.03 – Органическая химия («отлично», 10 июня 2019 г.) и специальности 02.00.04 – Физическая химия («отлично», 4 июня 2021 г.), выдана 26 августа 2021 г. Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук.

Научный руководитель – Тулябаев Артур Радисович, кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия), научный сотрудник лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Бикмухаметова К.Ш. является целостной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и отвечает критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад автора заключается в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, участие в выборе темы, постановке задач и плана исследований, анализ полученных данных и формулирование выводов, подготовка публикаций по теме диссертационной работы. Автором выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов, обработка и интерпретация полученных данных.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается надежными экспериментальными данными полученными на сертифицированном монокристалльном рентгеновском дифрактометре. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными фактическими данными, представленными в приведенных таблицах и рисунках. Интерпретация полученных результатов проведена с использованием современных методов обработки информации, в том числе квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-31G(d,p) и программами обработки рентгеноструктурных данных Pixel и AIMAll. Результаты исследований депонированы в КБСД.

Научная новизна полученных результатов

Впервые проведён систематический анализ молекулярного и кристаллического строения тринадцати новых производных тетраоксазоканов и четырёх тетраоксаспирододекан диаминов.

С помощью метода натуральных орбиталей (NBO) для N–C–O и O–C–O фрагментов в структурах исследуемых соединений обнаружена двойная перекрёстная гиперконъюгация, выраженная во взаимодействии неподеленной пары атома азота (кислорода) с сигма разрыхляющей (σ^*) орбиталью C–O связи и взаимодействии неподеленной электронной пары атома кислорода с σ^* -

орбиталью C–N (C–O) связи. Для O–O–C фрагментов установлено взаимодействие неподелённой электронной пары атома кислорода с σ^* -орбиталью C–O связи.

Установлено, что сила взаимодействия $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ в производных тетраоксазокана больше чем в тетраоксаспирододекан диаминах вследствие максимального взаимодействия неподелённой электронной пары атома кислорода с σ^* -орбиталью C–N связи, достигаемого в результате антиперипланарной ориентации неподелённой электронной пары атома кислорода и σ^* -орбитали C–N связи в структурах производных тетраоксазокана, в отличие от тетраоксаспирододекан диаминов, где неподелённая электронная пара атома кислорода и σ^* -орбиталь C–N связи находятся в гош-положении.

Выявлено, что производные тетраоксазоканов в кристаллическом состоянии принимают три типа конформаций пероксидного цикла: твист-ванна-кресло, кресло-кресло и ванна-кресло. Обнаружено, что тетраоксепановое кольцо принимает конформацию твист-кресло во всех соединениях независимо от типа галогена и его положения на бензольных фрагментах.

Выявлено, что преимущественно в кристаллическом состоянии реализуется термодинамически выгодный конформер.

Найдена корреляция между амплитудой складчатости цикла, то есть его конформацией и образующимися внутримолекулярными C–H...O, C–H...N взаимодействиями и H...N контактами. Установлено влияние межмолекулярных взаимодействий на длину связей тетраоксазоканового цикла.

Практическая значимость и ценность результатов

Практическая ценность заключается в установлении конформации и выявлении роли стереоэлектронных эффектов в стабилизации реализующихся конформаций новых производных тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов, обладающих потенциальной противомаларийной и противоопухолевой активностью, что важно для поиска и разработки новых фармакологически перспективных соединений для медицины.

**Полнота изложения материалов диссертации
в опубликованных работах**

По материалам работы опубликовано 4 статьи в международных журналах, индексируемых Web of Science и SCOPUS, а также рекомендованных ВАК РФ, и 7 тезисов докладов на российской и международной конференциях.

Список статей:

1. Tyumkina, T.V. Synthesis, Molecular Structure, Conformation and Biological Activity of Ad-substituted N-Aryl-tetraoxaspiroalkanes / T.V. Tyumkina, N.N. Makhmudiyarova, G.M. Kiyamutdinova, E.S. Meshcheryakova, **K.Sh. Bikmukhametov**, M.F. Abdullin, L.M. Khalilov, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // *Tetrahedron*. – 2018. – V. 74. – P. 1749–1758.
2. Tulyabaev, A.R. What is responsible for conformational diversity in single-crystal tetraoxazaspiroalkanes? X-Ray, DFT, and AIM approaches / A.R. Tulyabaev, **K.Sh. Bikmukhametov**, E.S. Meshcheryakova, N.N. Makhmudiyarova, R.Sh. Rakhimov, L.M. Khalilov // *CrystEngComm*. – 2018. – V. 20. – P. 3207-3217.
3. Khalilov, L.M. How the oxazole fragment influences the conformation of the tetraoxazocane ring in a cyclohexanespiro-3'-(1,2,4,5,7-tetraoxazocane): single crystal X-ray and theoretical study / L.M. Khalilov, E.S. Meshcheryakova, **K.Sh. Bikmukhametov**, N.N. Makhmudiyarova, K.R. Shangaraev, A.R. Tulyabaev // *Acta Cryst. C*. – 2019. – V. C75. – P. 1439–1447.
4. Khalilov, L.M. Twist-chair conformation of the tetra-oxepane ring remains unchanged in tetraoxaspirododecane diamines / L.M. Khalilov, E.S. Meshcheryakova, **K.Sh. Bikmukhametov**, N.N. Makhmudiyarova, K.R. Shangaraev and A.R. Tulyabaev // *Acta Cryst. C*. – 2020. – C76. – P. 276-286.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Бикмухаметова К.Ш. соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия:

1. Экспериментальное определение и расчёт параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

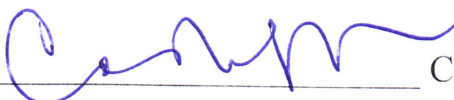
4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

Диссертация «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» Бикмухаметова Камиля Шамиловича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук научной специальности 1.4.4. Физическая химия, отрасль науки – химические науки.

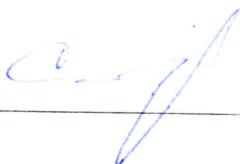
Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 35 человек. Приняли участие в голосовании 35 человек. Результаты голосования: «за» – 35 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, семинар № 8 от 08 сентября 2021 г.

Председатель объединенного
семинара ИНК УФИЦ РАН,
д.х.н., доцент


_____ Сабиров Д.Ш.

Секретарь объединенного
семинара ИНК УФИЦ РАН,
к.х.н., доцент


_____ Савченко Р.Г.