

О Т З Ы В

на автореферат диссертации К.Ш. Бикмухаметова «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Важное значение циклических органических пероксидов (разнообразные инициаторы полимеризации, интермедиаты в различных окислительных процессах, окислители, фунгициды, отбеливающие и дезинфицирующие средства) вызывает интерес к исследованию их строения с помощью широкого спектра современных физико-химических и расчетных методов. В этой связи рецензируемая диссертационная работа, посвященная изучению кристаллического строения, межмолекулярным взаимодействиям в кристаллах и оценке влияния стереоэлектронных эффектов на конформационные свойства ряда производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов методом рентгеноструктурного анализа в сочетании с квантовохимическими расчетами и анализом электронной структуры в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» является важным и актуальным исследованием.

Основными итогами рассматриваемой работы можно считать систематический анализ молекулярного и кристаллического строения тринадцати новых производных тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов, плодотворное использование метода NBO для выявления стереоэлектронных эффектов в молекулах исследуемых соединений (в частности, установленную для фрагментов N–C–O и O–C–O двойную перекрестную гиперконъюгацию), доказательство определяющей роли слабых C–H...O внутримолекулярных водородных связей и H–H взаимодействий на амплитуду складчатости оксазоканового и оксепанового циклов.

Особый интерес представляют результаты изучения структуры и конформационной предпочтительности тетраоксазоканового и тетраоксепанового циклов, подтвержденные в целом данными квантовохимических расчетов. Весьма интересны выявленные особенности структуры **9** с разупорядоченностью тетраоксазоканового цикла, реализующейся в виде сосуществования двух изомеров (*кресло-кресло* и *твист-ванна-кресло*), в которых тетраоксазокановые циклы имеют общие O1, O2, C3, N4, C5 и C8 атомы. Несомненна и потенциальная практическая значимость работы соискателя, связанная с возможностью выявления взаимосвязи «структура–активность» при разработке новых препаратов для медицины из числа представителей классов исследуемых соединений.

Следует также отметить весьма представительный список публикаций в высокорейтинговых журналах, отражающих основное содержание диссертации.

В целом диссертационная работа К.Ш. Бикмухаметова может рассматриваться как многоплановое и законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Основные замечания по автореферату сводятся к следующему:

1. Целевые объекты исследования находятся в кристаллическом состоянии. С другими агрегатными состояниями (раствор, газовая фаза) автор не работал, вероятно, в силу специфики изучаемых соединений. В то же время результаты теоретического конформационного анализа объектов **1-13** (поиск минимумов и барьеров перехода между ними), выполненные в рамках квантовохимических расчетов, представлены только для изолированной молекулы в разряженной газовой фазе. Хотя известно, что существует программное обеспечение *Crystal 17*, позволяющее с успехом проводить конформационные расчеты именно для молекул в кристаллической фазе с учетом имеющихся в кристаллической ячейке специфических взаимодействий между структурами. Такой подход, как мне кажется, позволил бы получить дополнительные интересные результаты.
2. В арсенале использованных автором расчетных методов содержится только приближение B3LYP/6-31G(d,p). Остается непонятным обоснование его выбора, а также использованный программный пакет (можно лишь догадываться, что это скорее всего Gaussian 09).
3. На с. 9 автореферата представлена весьма громоздкая и малоинформативная таблица по кристаллографическим данным исследованных соединений. Мне кажется, что ее без всякого ущерба для работы можно было бы оставить только в самой диссертации, а в автореферате, добавив несколько строчек общей текстовой информации о кристаллографических характеристиках, на освободившемся месте привести табличные данные по относительным энергиям основных и локальных минимумов, а также потенциальным барьерам конформационных переходов, полученным по результатам теоретического конформационного анализа соединений **1-13**. К сожалению, за исключением очень краткого текста на с. 12, таких данных нет.
4. Представляются также весьма уместными результаты теоретического конформационного анализа молекул соединений **14-17**; по непонятным причинам соискатель такие исследования не провел (или не представил).
5. Остается неясным, что понимается под количественной характеристикой энергетического барьера между конформациями *твист-ванна-кресло* и *кресло-кресло* в соединении **5** (2.05 кДж/моль, с. 12)? Это ΔH^\ddagger_{298} или ΔG^\ddagger_{298} ? Аналогичный вопрос касается и барьера между конформерами *ванна-кресло* и *кресло-кресло* соединения **13** (6.78 кДж/моль).

Сказанное не умаляет значимости полученных результатов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Камилы Шамиловича Бикмухаметова «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов», является научно-квалификационным исследованием, в рамках которого получены ценные в теоретическом и прикладном аспекте научные результаты в области физической химии. В частности, впервые проведен систематический

анализ молекулярного и кристаллического строения тринадцати новых производных тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов. Данное исследование выполнено на современном экспериментальном и теоретическом уровнях. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Бикмухаметов Камиль Шамилович **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.**

Кузнецов Валерий Владимирович, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры материаловедения и физики металлов Уфимского государственного авиационного технического университета.

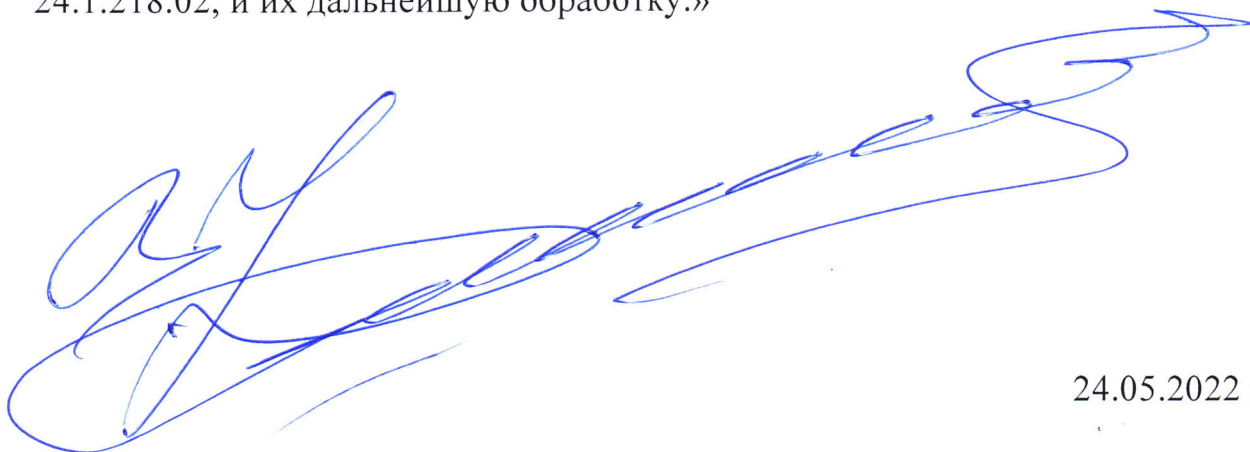
E-mail: kuzmaggy@mail.ru; тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет»;

450008, РБ, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12; тел.: + 7 (347) 273-79-65,

e-mail: office@ugatu.su, адрес официального сайта организации: www.ugatu.su.

«Я, Кузнецов Валерий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.»



24.05.2022 г.

