

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бикмухаметова Камиля Шамиловича «Молекулярная и кристаллическая структура новых 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

**Актуальность темы диссертации.** В Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН уже давно и по сей день успешно развивается химия различных циклических органических пероксидов, проявляющих различные физико-химические свойства. Сверхзадачей научных сотрудников института, работающих в этой области, является разработка методов синтеза вышеназванных соединений с заранее заданными свойствами. Для решения этой задачи необходимо установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами, а ключевым моментом для этого является их детальная структурная характеристика, поэтому на данный момент проведение рентгеноструктурного анализа (РСА) для установления молекулярного и супрамолекулярного строения новых пероксидных соединений стало неотъемлемой частью таких исследований. Таким образом, *актуальность работы и научная новизна* диссертационной работы Бикмухаметова Камиля Шамиловича заключается в определении строения методом РСА тринадцати новых 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов. Установлены конформации циклов для этих соединений в кристаллах, выявлена корреляция между амплитудой складчатости цикла и внутримолекулярными взаимодействиями, установлено влияние межмолекулярных взаимодействий на длину связей тетраоксазоканового и тетраоксепанового циклов.

**Диссертационная работа** изложена на 138 стр. печатного текста, содержит введение, три главы, заключение и основные выводы, а также 16 таблиц и 33 рисунка. Библиография включает 183 наименования.

**Во введении** обоснована актуальность рентгеноструктурного и кристаллохимического исследования новых циклических органических пероксидов. Сформулированы цели и задачи, стоявшие перед диссертантом в ходе выполнения работы.

**В первой главе** Камиль Шамилович сделал обширный (на 32 страницах) литературный обзор молекулярных и кристаллических структур органических пероксидов и их практическую значимость, в частности, биологическую активность.

**Вторая глава** диссертации посвящена получению экспериментальных данных по РСА, приведены кристаллографические данные и детали уточнения структур. Здесь же описаны методики квантово-химических расчетов и теоретических расчетов в рамках теории Бейдера, выполненные автором диссертации.

**Третья глава** диссертации посвящена полученным результатам и их обсуждению: рассмотрены структурные особенности тринадцати тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов, описаны стереоэлектронные эффекты в молекулах этих соединений, досконально изучены внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в их кристаллах. В данной главе установлены конформации циклов для этих соединений в кристаллах, выявлена корреляция между амплитудой складчатости цикла и внутримолекулярными взаимодействиями, установлено влияние межмолекулярных взаимодействий на длину связей тетраоксазоканового и тетраоксепанового циклов.

**Практическая значимость** данной работы заключается в том, что сделан очередной кристаллохимический шаг (большой или маленький - покажет будущее) на пути дизайна циклических органических пероксидов с заранее заданными свойствами. Полученные в ходе выполнения данной диссертационной работы Бикмухаметовым Камилем Шамиловичем данные о структурах вышеназванных пероксидов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (КБСД).

**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 работы диссертант имеет 4 опубликованные работы в высокорейтинговых международных журналах и 7 тезисов докладов.

**Автореферат диссертации** соответствует ее содержанию.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания и предложения**:

1. По экспериментальной части у меня только два замечания. Первое, вводились ли поправки на поглощение? Если «да», то каким методом (эмпирическим или, например, по огранке кристалла)? Второе, при описании методов уточнения автор указывает, что положение атомов водорода уточнялось в «схеме наездника» (стр. 36). Для неспециалистов в области РСА было бы хорошо добавить расшифровку данного термина.
2. Несмотря на то, что cif-файлы структур депонированы в КБСД, хорошо было бы



создать электронное приложение к диссертации с cif- и res-файлами. Так как большинство рисунков очень мелкие, и на них очень трудно разглядеть аспекты, обсуждаемые автором работы. Было бы неплохо иметь возможность одним кликом получить объемную картинку структуры в большом формате.

3. Уместно дать определение термина «гем» (стр.26), для неспециалиста в медицине он может быть не знаком.

4. В литературном обзоре не достаёт части, посвященной системе используемых в диссертации Ван-дер-ваальсовых радиусов. На данный момент широко распространены 4 системы Ван-дер-ваальсовых радиусов: по Бонди, по Полингу, по Роланд-Тейлору и по Зефинову-Зоркому, где значения Ван-дер-ваальсовых радиусов, используемых для оценки нормальных или сокращенных контактов, различаются. Например, автор диссертации сумму Ван-дер-ваальсовых радиусов С и Н приводит 2.6 Å, а Роланд и Тейлор в своей работе (J.Phys.Chem, 1996, p.7390) дают сумму Ван-дер-ваальсовых радиусов С и Н 2.88Å.

5. По всей диссертации (например, стр. 40, 47, 49, 78, 79 и т.д.) используются выражения «больше стандартных значений» или «меньше стандартных значений», или «известных в литературе среднестатистических значений». В некоторых местах хотя бы эти значения приводятся, но нигде нет ни одной литературной ссылки откуда эти стандартные или среднестатистические значения были взяты.

6. Автор диссертации очень легко и неоднозначно относится к использованию терминов «связь», «взаимодействие», «контакт». Создается впечатление, что для автора работы в большинстве случаев это является синонимами. Например, на стр. 67 «стабилизирующий контакт» или на стр. 56 и 62 «короткие Н...Н взаимодействия» более правильно писать «стабилизирующее взаимодействие» и «короткие Н...Н контакты». На стр. 69, где речь идет о межмолекулярных взаимодействиях вместо термина «Н-связь» автор использует просто слово «связь».

7. Самое спорное положение в работе это – утверждение, что в данных структурах наблюдаются Н...Н взаимодействия (стр. 58, 59, 61, 62, 82, 85 и т.д.). Контакт Н...Н в кристаллах органических соединений обычно много, так как органическое вещество представляет собой ёжика с иглками из атомов Н. Несколько десятилетий назад считалось, что стабилизирующих взаимодействий Н...Н не может быть, а сокращенные расстояния Н...Н – вынужденные. Поэтому надо внимательно смотреть, не являются ли сокращенные расстояния между атомами водорода, особенно внутри молекул,

вынужденными. Критические точки по Бейдеру для сокращенных контактов Н...Н, на мой взгляд, следует обсуждать только в том случае, когда анализ электронной плотности основан на экспериментальных значениях, а именно, прецизионных экспериментах. В таблице 3.6 (стр.57) приведены значения электронной плотности в КТ (3,-1) для разных типов взаимодействий, видно, что для Н...Н значения электронной плотности на том же уровне, что для водородных связей. Не кажется ли это странным? Правильно ли оцениваются по Бейдеру значения электронной плотности в КТ (3,-1) для Н...Н контактов? Опираясь на утверждение, что Н...Н взаимодействия играют в формировании молекулярной и кристаллической структуре важную роль, автор диссертации должен был привести литературные ссылки с доказательствами, что такие взаимодействия имеют право на существование и описать природу этих взаимодействий.

Приведенные замечания в целом не меняют общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе, которая выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-квалификационной исследовательской работой.

Считаю, что диссертационная работа *«Молекулярная и кристаллическая структура новых 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов»* соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Бикмухаметов Камиль Шамилович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

**Багрянская Ирина Юрьевна**

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,

ведущий научный сотрудник, руководитель группы

Рентгеноструктурного анализа Центра спектральных Исследований

Федерального государственного бюджетного

Учреждения науки Новосибирского института

органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)



630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9

Тел. 8(383) 330 78 64,

Электронная почта: [bagryan@nioch.nsc.ru](mailto:bagryan@nioch.nsc.ru)

11 мая 2022 г.

Багрянская И.Ю.

Согласна на включение моих персональных данных  
в документы, связанные с работой диссертационного совета,  
и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н, в.н.с. И.Ю. Багрянской

Подтверждаю

Ученый секретарь Федерального государственного  
бюджетного Учреждения науки Новосибирского  
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук

11 мая 2022 г..



Бредихин Р.А.