

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, 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 1 июня 2022 г. № 81

О присуждении Бикмухаметову Камиллю Шамиловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 30 марта 2022 г. (протокол заседания № 76) диссертационным советом 24.1.218.02, 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 г.).

**Соискатель** – Бикмухаметов Камиль Шамилович, «15» ноября 1987 года рождения. В 2009 году соискатель окончил факультет трубопроводного транспорта Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». В период подготовки диссертации соискатель Бикмухаметов Камиль Шамилович обучался в очной аспирантуре (01.09.2016 – 31.08.2020) Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

С 1 января 2017 года по настоящее время работает в должности ассистента на кафедре Транспорта и хранения нефти и газа в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

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 химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Багрянская Ирина Юрьевна** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

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

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Бикмухаметова Камиля Шамиловича «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для физической химии в области изучения особенностей и закономерностей пространственного и электронного строения гетероциклических соединений.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань) (ФИЦ КазНЦ РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Литвиновым Игорем Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником 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», утвержденном Калачевым Алексеем Алексеевичем, директором ФИЦ КазНЦ РАН, доктором физико-математических наук, профессором РАН указала, что в диссертации Бикмухаметова Камиля Шамиловича «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» проведен систематический анализ молекулярной и кристаллической структуры тринадцати новых производных тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов. Молекулярная структура исследованных соединений анализировалась в рамках модели стереоэлектронных взаимодействий (обобщенного аномального эффекта), методом натуральных связевых орбиталей оценены энергии множественных гиперконъюгационных взаимодействий неподеленных электронных пар гетероатомов (кислорода и азота) с разрыхляющими орбиталями эндо- и экзоциклических связей. Проведен конформационный анализ восьми- и семичленных дипероксидных гетероциклов, в том числе оценена степень складчатости циклов по методу Кремера-Попла. Методами квантово-химических вычислений найдены основные конформеры исследованных соединений и проведено сравнение конформации молекул в кристалле и в свободном состоянии, оценены барьеры конформационных переходов и энергии конформеров в локальных минимумах. Анализ кристаллической структуры проведен на основе найденных в кристаллах коротких межмолекулярных контактов, для оценки межмолекулярных взаимодействий выполнены расчеты по методу Бейдера «атомы в молекулах», и квантово-химические расчеты димеров по геометрии, наблюдаемой в кристаллах. Показано влияние межмолекулярных взаимодействий на геометрические параметры молекул.

В заключении отмечается, что диссертация Бикмухаметова Камиля Шамиловича «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов проведено исследование молекулярной и кристаллической структуры ряда новых сложных гетероциклических соединений с восьмичленными и семичленными дипероксидными гетероциклами. Установлены закономерности пространственного строения этих соединений в кристаллической фазе и в свободном состоянии. Работа вносит существенный вклад в решение проблемы направленного синтеза биологически активных соединений класса органических пероксидов.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, из которых 4 статьи включены в базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 7 докладов на конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

#### **Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

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. Bismukhametov**, 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. Bismukhametov**, 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. Bismukhametov**, N.N. Makhmudiyarova, K.R. Shangaraev, A.R. Tulyabaev // Acta Crystallographica Section 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. Bismukhametov**, N.N. Makhmudiyarova, K.R. Shangaraev and A.R. Tulyabaev // Acta Crystallographica Section C. – 2020. – V. C76. – P. 276-286.

#### **На автореферат диссертации поступило 4 отзыва от:**

д-ра физ.-мат. наук, доцента, заведующего кафедрой физики, математики и медицинской информатики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Тверской государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации Туровцева Владимира Владимировича; канд. хим.

наук, руководителя группы рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук Слепухина Павла Александровича; д-ра хим. наук, профессора, профессора кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» Сараева Виталия Васильевича; д-ра хим. наук, профессора кафедры материаловедения и физики металлов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Кузнецова Валерия Владимировича.

**В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:**

- 1) Выбор функционала B3LYP/6-31G(d,p) не понятен, так как он не очень хорошо работает с кислород-азот содержащими соединениями (был ли он протестирован на подобных молекулах?).
- 2) Автор применяет для анализа электронных эффектов метод натуральных связевых орбиталей (NBO) и использует устаревшую терминологию метода валентных связей. Следует отметить, что функционал B3LYP (как и любой функционал DFT) выдает только Кон-Шемовские делокализованные орбитали (никаких сигма-, пи- и орбиталей неподеленных пар среди них нет).
- 3) Собственные числа фокиана в методе NBO очень чувствительны к набору «метод/базис» и процедуре унитарного преобразования, поэтому лучше проводить анализ их относительных значений представлять в эВ.
- 4) Как или с помощью чего были определены невалентные взаимодействия.
- 5) Среди целей работы автор называет анализ влияния стереоэлектронных эффектов на конформацию и молекулярную структуру. Но любой анализ является лишь способом познания и сам по себе целью являться не может. Проведение анализа может быть только задачей для достижения какой-либо цели.
- 6) В разделе «Методология и методы исследования» автор приводит излишне подробное изложение методики проведения РСА, которое, на наш взгляд, следовало бы перенести в экспериментальную часть.
- 7) Укороченные Н...Н контакты, которые автор приводит в качестве стабилизирующих, обычно являются вынужденными и отталкивающими, а в ряде случаев (например, при уточнении позиций атомов водорода метильных групп по модели («наездника»)) могут оказаться ложными. Проводилось ли дополнительное обоснование аттрактивности таких контактов (например, в рамках теории Бейдера AIM).
- 8) Как рассчитывалась (измерялась) энергия водородных связей в кристаллических упаковках соединений **16** и **17**?
- 9) Каковы были условия получения монокристаллов изученных соединений, и не может ли фиксируемое разнообразие конформаций соединений служить указанием на существование различных аллотропных модификаций, получаемых в различных условиях кристаллизации?

10) Использование в тексте вперемешку слова «антисвязывающий» и «сигма-разрыхляющий» создает впечатление небрежности оформления работы.

11) 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, 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. Это позволило бы получить дополнительные интересные результаты.

12) 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.

13) По непонятным причинам соискатель не провел (или не представил) результаты теоретического конформационного анализа молекул соединений **14-17**.

14) 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  $\Delta H^\ddagger_{298}$  или  $\Delta G^\ddagger_{298}$ ? Аналогично – про соединение **13**.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а также то, что автор диссертационной работы, Бикмухаметов Камиль Шамилович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук **Багрянская Ирина Юрьевна**, является ведущим специалистом в области рентгеноструктурного анализа. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» **Вакулин Иван Валентинович**, является ведущим специалистом в области квантово-химических методов исследования строения органических соединений, а также в изучении механизмов реакций с их участием.

**Выбор ведущей организации** обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань) на протяжении многих лет проводятся 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 монокристаллической 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 проведено** систематическое исследование молекулярного и кристаллического строения тринадцати новых циклических производных тетраоксазоканов и четырех тетраоксаспирододекан диаминов методом рентгеноструктурного анализа;

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

**установлено**, что рассчитанные энергетически наиболее выгодные конформеры для фенил-, *p*-толил-, 4-фторфенил-, 4-хлорфенил-спироадамantan тетраоксазокана, 4-фторфенил-тетраоксаазаспиро-циклогексана, -циклогептана и -циклооктана (*твист-ванна-кресло*) 4-фторфенил-, 4-хлорфенил- и 3-хлорфенил-тетраоксаазаспиротридекана (*кресло-кресло*) соответствуют конформациям, наблюдаемым в кристаллах. Найдено, что реализуемая в кристаллах конформация цикла 2-метоксифенил-спироадамantan тетраоксазокана (*твист-ванна-кресло*) и 4-метилизоксазол-тетраоксаазаспиротридекана (*ванна-кресло*) отличается от теоретически рассчитанной конформации *кресло-кресло* за счет влияния межмолекулярных взаимодействий;

**установлено**, что эффективность аномерной стабилизации  $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$  в производных тетраоксазокана выше, чем в тетраоксаспирододекан диаминах вследствие *антиперипланарной* ориентации НЭП атома азота и  $\sigma^*$ -орбитали C–N связи; в структурах тетраоксаспирододекан диаминов имеет место менее выгодная *гош*-ориентация НЭП атома азота и  $\sigma^*$ -орбитали C–N связи;

**найденно**, что значение амплитуды складчатости тетраоксазоканового и тетраоксепанового циклов определяется внутримолекулярными C–H...O связями между фенильным атомом водорода и атомом кислорода тетраоксазоканового кольца, внутримолекулярными H...H контактами между атомами водорода арильного фрагмента и метиленовых групп тетраоксазоканового кольца, а также, для 4-метилизоксазол-тетраоксаазаспиротридекана, внутримолекулярным C–H...N взаимодействием между атомом азота оксазольного фрагмента и атомом водорода ментонового фрагмента.

**Теоретическая значимость исследования заключается** в том, что в результате систематического анализа кристаллографических данных производных тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов впервые были установлены закономерности пространственного строения, а также установлена роль стереоэлектронных эффектов в стабилизации реализующихся конформаций новых производных тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов, что расширяет фундаментальные основы кристаллографического знания в области молекулярной и кристаллической структуры

циклических органических пероксидов и вносит существенный вклад в развитие структурной органической химии.

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

Установленные особенности пространственного строения новых производных тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов и влияние стереоэлектронных взаимодействий на конформацию молекул будут способствовать поиску и целенаправленной разработке новых циклических дипероксидных соединений, фармакологически перспективных для медицины и обладающих потенциальной противомаларийной и противоопухолевой активностью.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

**для экспериментальных работ** полученные в диссертации данные, 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: монокристалльной рентгеновской дифрактометрии и квантово-химических расчетов. **Теоретическая часть работы** выполнена на высоком методическом уровне с применением современных квантово-химических методов моделирования и исследования структур. 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 и программ обработки рентгеноструктурных данных PIXEL и AIMAll. Результаты исследований депонированы в Кембриджскую базу структурных данных;

**идея работы базируется** на сравнительном анализе полученных в работе структурных данных по пространственному строению тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов по сравнению с аналогичными имеющимися данными в современной отечественной и зарубежной литературе, а также кристаллографическими данными из Кембриджской базы;

**использованы** современные системы сбора и обработки информации: лицензионное программное обеспечение для обработки рентгеноструктурных данных XCalibur E (CrysAlisPro, Olex2, Mercury 4.0, SHELX), электронные базы данных Scopus, SciFinder, Кембриджская база структурных данных, а также электронные версии статей в журналах зарубежных издательств: ACS, RSC, Elsevier, Springer, Wiley.

**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, обработка и интерпретация полученных данных.

**В ходе защиты и обсуждения** диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета, а также в отзыве ведущей организации были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. Вводились ли поправки на поглощение? Если «да», то каким методом (эмпирическим или, например, по огранке кристалла)? Для неспециалистов в области РСА было бы хорошо добавить расшифровку термина «схема наездника».
2. Несмотря на то, что cif-файлы 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 трудно разглядеть аспекты, обсуждаемые автором работы. Было бы неплохо иметь возможность одним кликом получить объемную картинку структуры в большом формате.
4. В литературном обзоре не достаёт части, посвященной системе используемых в диссертации Ван-дер-Ваальсовых радиусов.
5. По всей диссертации используются выражения «больше стандартных значений», «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 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.
7. Самое спорное положение в работе это – утверждение, что в данных структурах наблюдаются Н...Н взаимодействия. 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. Кроме того, автор диссертации должен был привести литературные ссылки с доказательствами, что такие взаимодействия имеют право на существование и описать природу этих взаимодействий.
8. Не представлено обоснование выбора метода, особенно для анализа невалентных взаимодействий. Расчет энергетических параметров и тем более для невалентных взаимодействий требует приближений более высокого уровня, чем MP2/6-31G(d,p) и V3LYP/6-31G(d,p).
9. Информативный компонент экспериментальной части составляет всего 4 стр., что не позволяет в полной мере оценить адекватность задействованных квантовохимических приближений применительно к решаемой задаче.
10. Неудачное представление результатов, например, на стр. 54 напрашивается замена рис. 3.4 на таблицу со средними и максимальными абсолютными отклонениями для оценки точности использованных методов.
11. На стр. 10 и 11 перечислены органические циклические пероксиды с присвоением им номеров, а на рис.1 структурные формулы этих гетероциклических соединений не пронумерованы.
12. Аномерный эффект в молекуле наблюдается, а не возникает, и может приводить к укорочению только эндоциклических C–O связей, но при этом экзоциклические C–O связи

при атомах С3 и С6 должны удлиняться. Хотелось бы видеть в литературном обзоре аналитическое обобщение известных структур, а не простое описание конформаций и геометрических параметров известных структур циклических пероксидов.

13. В таблицах 2.1–2.4 факторы расходимости (R-факторы) приведены по наблюдаемым отражениям с  $[I \geq 2\sigma(I)]$ , но не указано число наблюдаемых отражений, а приведены число измеренных отражений и число независимых отражений. Не произошла ли путаница в данных?

14. Конформационный изомер и конформер – это разные понятия. Конформерами называются такие соединения, пространственное строение которых может изменяться без разрыва связей в молекуле, а конформационные изомеры – это соединения, молекулы которых могут изменять конформацию только через разрывы связей и обратное замыкание тех же связей, но с изменением конформации молекул. Кроме того, пример соединения 9 показывает, что в кристалле могут наблюдаться 2 различных конформера одновременно, то есть в кристалле не всегда реализуется основной изомер или конформер.

15. Также неверно утверждение, что восьмичленный карбоцикл может принимать только 6 перечисленных конформаций.

16. Непонятно, зачем оценивалась амплитуда складчатости гетероциклов по Кремеру-Поплу (стр. 43). Также не сделано никаких выводов из приведенных значений степени складчатости.

17. В таблице 3.3 нет пояснений к приведенным параметрам электронной плотности в критических точках (3,-1) связей гетероциклов. Далеко не каждый знает, что такое эпсилон,  $(\epsilon)$ ,  $e/au^3$ ,  $-\nabla^2(\epsilon)$ ,  $e/au^5$  и что из этого следует.

18. Почему в качестве стандартной длины связи С-N принято 1.47 Å? Единой стандартной длины связи С-N не существует, она сильно зависит от гибридизации атома азота и от гибридизации атома углерода, а также от заместителей при них.

19. В разделе 3.1.4 анализируются внутримолекулярные взаимодействия в молекулах тетраоксазоканов 1–5. Вызывают вопросы высокие значения энергии С–Н...О и Н...Н взаимодействий, достигающих 15.9 кДж/моль (около 3.5 ккал/моль) что превышает энергию многих «классических» водородных связей О–Н...О типа!

20. В разделе 3.1.5 обсуждаются межмолекулярные взаимодействия в кристаллах тетраоксазоканов. Следует напомнить, что в любом кристалле с учетом всех возможных межмолекулярных взаимодействий реализуется трехмерный мотив, иначе не будет трехмерной упорядоченной периодической структуры, называемой кристаллом.

21. В разделе 3.2 есть неточности в описании конформации гетероцикла, в первом абзаце она описана как твист, а во втором – как твист-кресло.

22. Вследствие слабой полярности связей С–N по сравнению со связями С–О в молекулах 14–17 следует ожидать обратного аномерного эффекта, то есть взаимодействия НЭП экзациклических атомов азота с разрыхляющими орбиталями эндоциклических связей С–О. Это предположение подтверждается результатами НВО-анализа энергии гиперконъюгационных взаимодействий (табл. 3.11). В качестве замечания опять можно указать на отсутствие операций симметрии в акцепторах Н-связей.

Соискатель согласился с замечаниями 2, 9-11, 14, 17, 22 на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1, 4-8, 12, 15, 16, 18-21):

– Относительно вопроса о поправках на поглощение, то они вводились эмпирическим методом.

– Относительно вопроса о системе Ван-дер-Ваальсовых радиусов, то в диссертации была использована система Ван-дер-Ваальсовых радиусов по Полингу.

– Стандартные значения были взяты из работы Аллена под названием «Таблицы длин связей, определенных с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции. Длины связей в органических соединениях» 1987 г. в журнале Королевского химического общества *Perkin Trans 2*.

– в тексте диссертации и автореферата для обозначения межмолекулярных «сил» мы использовали термины водородная связь и межмолекулярное взаимодействие. Термином контакт обозначено некое расстояние между атомами в димерных парах, не вступающими в ковалентное связывание.

– По поводу замечания об Н...Н взаимодействиях, то строго говоря, они могут быть разделены на два основных класса:

1) так называемые диводородные связи, отвечающие взаимодействию между акцептор-атомом водорода с частичным положительным зарядом на атоме водорода и донор-атомом водорода с частичным отрицательным зарядом на атоме водорода  $A-H^{\delta+} \dots H^{\delta-}-B$

2) так называемые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, которые отвечают взаимодействию пространственно сближенных атомов водорода, несущих близкие или одинаковые заряды, к которым относятся наши взаимодействия.

– Методы MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d,p) были использованы всего лишь для получения волновой функции молекулярных орбиталей, которая была использована для расчета критических точек связей по методу Бейдера.

– По вопросу длин связей C–O, то в литературном обзоре приводятся данные из работы Пьеро, посвященной рентгеновскому анализу и аномальному эффекту в производном диоксана.

– По вопросу факторов расходимости, то в перечисленных выше таблицах приведены факторы расходимости и числа измеренных отражений, которое не является числом независимых отражений. К счастью, путаницы здесь не произошло.

– В книге Дашевского «Конформационный анализ органических молекул» было приведено шесть основных конформаций для циклооктановых структур.

– Амплитуда складчатости была приведена для разделения между собой соединений, имеющих одинаковую конформацию.

– Относительно замечания о стандартных длинах связей C–N, то они были взяты из статьи Аллена 1987 г.

– Касательно вопроса об учете погрешностей при анализе длин связей, хотелось бы отметить, что в диссертации не проводилось сравнение экзоциклических связей в исследуемых структурах, а был указан диапазон для структур с ароматическими заместителями, а также значение экзоциклической C–N связи для структуры с кислотным фрагментом. Поскольку в диапазонах не принято указывать погрешности, то дана ссылка

на таблицу где они указаны.

- Анализ влияния стереоэлектронных взаимодействий на длину связей в тексте диссертации не приводится по причине очевидного уменьшения длин как эндоциклических, так и экзоциклических C–N связей, а влияние на C–O связи установить не удалось из-за наличия множества конкурирующих взаимодействий, вследствие чего не удалось выявить закономерности между длиной связи и энергией СЭ взаимодействия.
- Касательно замечания по проекциям Ньюмена вдоль связей O–O, то ссылка на приложение Б приводится на странице 50 диссертации.
- Разумеется, везде реализуется трехмерный мотив, иначе бы кристалла не существовало. В данном случае речь идет о самых сильных кристаллообразующих связях и мотивах, имеющих отношение к ним. За основу нами была взята классификация, приведенная в статье Молтона.
- В литературе описано соединение с аналогичным тетраоксепановым циклом и авторы той работы охарактеризовали его конформацию как *твист-кресло* (QONLOU).

Диссертационная работа Бикмухаметова Камиля Шамиловича «Молекулярная и кристаллическая структура производных 1,2,4,5,7-тетраоксазоканов и тетраоксаспирододекан диаминов» 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 редакции от 20.03.2021 г.).

На заседании 1 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение: за решение важных научно-практических задач в области современной физической химии и, в частности, структурной химии органических пероксидов, присудить Бикмухаметову Камиллю Шамиловичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия) участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 17, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета  
24.1.218.02, д-р хим. наук, проф.



/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета  
24.1.218.02, канд. хим. наук

/ Цыпышева Инна Петровна

1 июня 2022 г.