

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего  
образования «Самарский  
государственный  
технический университет»

  
проф.  
Ненашев М. В.  
«10» марта 2016 г.



## О Т З Ы В

### ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования

«Самарский государственный технический университет»

на диссертационную работу Русаковой Натальи Петровны

"Квантовохимическое исследование электронного строения  
серосодержащих молекул и радикалов",

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия

Диссертационное исследование Русаковой Н.П. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой приведены результаты обширного теоретического исследования электронного строения серосодержащих органических и неорганических молекул и свободных радикалов. В рамках единого подхода, направленного на

установление взаимосвязи свойств веществ со строением их молекул, в данной работе рассматривается один из наиболее значимых вопросов, неизбежно возникающих при формировании любого из феноменологических расчетных методов. Этот вопрос состоит в установлении необходимой и достаточной глубины детализации метода. Ответ на этот вопрос не может быть единым, поскольку различна природа большинства свойств веществ. Однако для многих свойств органических соединений, тем более содержащих полярные группы в молекулах, глубина детализации метода обусловлена индуктивными эффектами этих групп и интенсивностью распространения их влияния вдоль углеродной цепи. Решению именно этих вопросов посвящена, в значительной степени, данная диссертационная работа.

**Актуальность диссертационной работы.** Физико-химические свойства веществ вместе с методами их измерения и расчета представляют теоретическую базу современной химии. Знание этих свойств позволяет решать самые разнообразные научные и прикладные задачи: от понимания механизма протекания химической реакции до расчетов сложных промышленных процессов. Необходимость надежного определения свойств химических соединений, установления строгой взаимосвязи между структурой и свойствами привело к появлению ряда научных направлений, составляющих фундамент химической термодинамики, термохимии, кинетики, спектроскопии. В настоящее время основным способом пополнения современных баз данных свойств веществ являются теоретические методы исследования, в то время как эксперимент служит для установления обоснованных количественных корреляций между строением химических соединений (в том числе электронным) и их свойствами. Поэтому диссертационную работу Русаковой Н.П., в которой автор обобщает сведения по параметрам электронного строения серосодержащих соединений, следует признать, несомненно, актуальной.



## Содержание и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 196 наименований. Работа изложена на 159 страницах, содержит 46 таблиц, 39 рисунков.

**Во введении** диссертации раскрыта актуальность темы исследования; обозначена цель и задачи работы, обоснована научная новизна и практическая значимость. Автором приведены основные положения, выносимые на защиту, отображено личное участие в исследованиях и дан список конференций, на которых проводилась апробация всех этапов научной деятельности. Представлен перечень изученных серосодержащих молекул и радикалов.

**В первой главе** сделан обзор и изложены основные принципы полуэмпирических и неэмпирических квантово-механических моделей, используемых для изучения строения и свойств химических соединений: методы Хартри, Хартри-Фока, конфигурационного взаимодействия и теория возмущений, значительное внимание уделено методу функционала плотности – основному квантовохимическому инструменту, использованному в работе. Существенная часть Главы посвящена описанию «квантовой теории атомов в молекуле» Бэйдера, рассмотрены индуктивный эффект и концепции электроотрицательности. Дан обзор феноменологических корреляционных взаимосвязей «структура-свойство», в основу которых положены эти концепции.

**Во второй главе** рассмотрены методы расчета равновесной структуры и характеристик электронного строения серосодержащих молекул и радикалов. Основной упор сделан на методе теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 10f 6d, который на настоящее время хорошо зарекомендовал себя в большом количестве квантовохимических расчетов. Рассмотрены пакеты прикладных квантовохимических программ. Даны сведения по известным литературным свойствам серосодержащих молекул и радикалов.

Проведено сравнение между известными экспериментальными и расчётными параметрами.

**В третьей главе** описаны расчеты свойств изомеров с брутто-формулами  $(\text{CSOH})^\bullet$ ,  $\text{CSOH}_2$ ,  $(\text{CSH}_3)^\bullet$ ,  $\text{CSH}_4$ ,  $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$ ,  $\text{SO}_2\text{H}_2$  и *n-Alk*-( $\text{CSO})^\bullet$ , *n-Alk*-( $\text{HCSO}$ ), *n-Alk*-( $\text{H}_2\text{CS}$ ) $^\bullet$ , *n-Alk*-( $\text{H}_3\text{CS}$ ), *n-Alk*-( $\text{SO}_2$ ) $^\bullet$ , *n-Alk*-( $\text{HSO}_2$ ) и  $\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ . Получены и представлены в большом количестве таблиц характеристики электронного строения указанных соединений, для ряда молекул также приведены параметры геометрического строения и частоты колебаний. Исходя из данных по электронному строению соединений на количественном уровне проанализировано распространение индуктивного влияния серосодержащей группы вдоль углеводородной цепи. Также рассмотрено изменение параметров, описывающих электронную структуру соединений при переходе от молекулы к соответствующему радикалу. Показано, что появление свободной валентности увеличивает электроотрицательность группы. На основании произведенного разнесения рассчитанных электронных параметров атомов (заряд, энергия, объем) по атомным группам обоснована фрагментация рассматриваемых соединений. При этом выделены переносимые (или стандартные) группы. Вторая часть главы посвящена анализу результатов расчетов внутренних вращений вокруг связей C-C и C-S в молекулах тиолов, дитиолов, тиалах и тиокарбоновых кислотах. Даны графики потенциальных функций внутренних вращений, установлены величины барьеров конформационных переходов, свойства локальных и глобальных минимумов.

Алгоритм построения качественной шкалы электроотрицательностей групп  $\chi(R)$ , разработанный автором, представлен **в четвертой главе**. Он реализован при создании индивидуальных шкал  $\chi(R)$  исследованных серосодержащих молекул и радикалов. Описана процедура объединения индивидуальных шкал в общую  $\chi(R)$ . Сравнение электроотрицательностей групп в различных



структурах проводилось на основании сопоставления их зарядов, представленных в третьей главе.

В заключении перечислены выводы диссертационного исследования

**Научная новизна.** Автором диссертации проделана большая работа, результаты которой представлены в 46 таблицах. Из основных достижений отметим анализ электронной плотности в соединениях, описываемых брутто-формулами  $\text{CSOH}^\bullet$ ,  $\text{CSOH}_2$ ,  $(\text{CSH}_3)^\bullet$ ,  $\text{CSH}_4$ ,  $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$ ,  $\text{SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SHCH}_2\text{SH}$ , и гомологов  $\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , *n-Alk*-(HCSO), *n-Alk*-(CSO) $^\bullet$ , *n-Alk*-(H<sub>3</sub>CS), *n-Alk*-(H<sub>2</sub>CS) $^\bullet$ , *n-Alk*-(HSO<sub>2</sub>), *n-Alk*-(SO<sub>2</sub>) $^\bullet$ , выполненный методом QTAIM. Научная новизна состоит не только в анализе, но и в подходе, позволяющем фрагментировать молекулы наилучшим способом при аддитивном моделировании.

Для многих соединений выполнен колебательный и конформационный анализ. Найдены конформеры, составляющие основную часть равновесной смеси. Проведен анализ индуктивных эффектов. На основании разработанного автором подхода качественной оценки электроотрицательностей получена шкала для значительного количества атомных групп.

#### **Достоверность полученных данных.**

Достоверность полученных в диссертации результатов основывается на строгой теоретической основе всех методов, используемых при получении количественной информации; на использовании многократно проверенных и надежных алгоритмов и программ; на широкой апробации работы.

**Ценность работы для науки и практики.** Конструирование молекул из фрагментов с последующим суммированием свойств фрагментов в свойство всего соединения является одним из основных приемов в физической химии. Однако значительная часть корреляций «строение-свойство» являются эмпирическими и не имеют под собой

надежной теоретической основы. Подведение базиса под эти процедуры представляет собой большую теоретическую и практическую значимость. В результате работы автор получил большой массив электронных параметров групп, на основе которого можно устанавливать достоверные взаимосвязи «свойство вещества - строение молекулы», а также ввести параметры переносимости атомных группировок и их электронных характеристик. Большая часть соединений, изученных автором диссертации, до сих пор не охарактеризована физико-химическими свойствами в силу различных причин, в том числе их нестойкости и токсичности. Поэтому теоретические изыскания в данной области представляют значительную ценность для науки и практики.

**Личное участие автора.** Список работ автора, выступление ее на конференциях с докладами по проведенным массовым расчетам свойств молекул и радикалов свидетельствуют, что все основные результаты диссертационной работы получены автором лично или в сотрудничестве с коллегами единой научной группы. У нас нет сомнений, что проведение вычислений, анализ и трактовка результатов, выводы и заключения диссертационной работы содержат определяющий вклад Н. П. Русаковой.

**Апробация результатов диссертационной работы.** Труды автора представлены в 18 статьях, из которых 12 статей опубликованы в российских журналах из Перечня ВАК. Результаты исследований докладывались и обсуждались на многих международных, всероссийских и региональных конференциях и совещаниях различных уровней. Опубликованы тезисы 51 доклада, в 35 из них Н.П. Русакова является первым автором.

**Соответствие автореферата диссертации.** Автореферат представляет собой сжатое, но цельное изложение результатов диссертационной работы Н. П. Русаковой. По своей структуре он полностью соответствует диссертации. Выводы отражают сущность



работы и ее основные результаты. Задачи исследования и выводы по работе взаимно согласованы.

**Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.** Работа представляет несомненный интерес для специалистов, работающих в области структурной химии, рентгеноструктурного анализа, химической термодинамики, физической химии свободных радикалов, квантовой химии, поэтому результаты диссертации могут быть использованы в практике научных исследований следующих организаций: ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБОУ ВО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Положительно характеризуя работу в целом, считаем необходимым сделать следующие **замечания**:

1. Оптимизация строения молекул и радикалов рассматриваемых структур была проведена с помощью программы Gaussian 03 методом V3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 6d 10f. Аргументации выбора метода следовало бы уделить большее внимание, поскольку результаты расчета напрямую связаны с возможностями метода. В диссертации не указано, проводились ли расчеты электронных параметров с другими функционалами или методами *ab initio*.
2. В списке работ автора, приведенном в автореферате и диссертации, значительное количество публикаций посвящено фторалканам. Следовало бы сопоставить результаты исследования, полученные для них и для соединений, содержащих серу.

3. Известно, что критерием истины является практика. Полагаем, что сравнение результатов выполненного анализа с экспериментальными данными, на примере любого избранного автором свойства, оказалось бы весьма полезным и для развития науки в рассматриваемой области (и не только), и для практики.
4. Отступления от номенклатурных правил в названии соединений (метилдитиол (стр. 61, 62), этилдитиол (стр. 100), n-пропилдитиол (стр. 102) и т.п.) затрудняет работу с материалом.
5. Результаты конформационного анализа представлены на качественном уровне, хотя при известном виде потенциальной функции внутреннего вращения для всех групп в молекуле можно было бы рассчитать полный конформационный состав и при анализе оперировать цифрами. Это придало бы полученной информации и вытекающим из нее выводам бóльшую определенность.
6. Спорным, на наш взгляд, является создание общей для молекул и радикалов шкалы  $\chi(R)$ .
7. Имеющиеся в тексте неизбежные опечатки не мешают восприятию логики подачи материала. Однако считаем необходимым отметить, что определенный формализм в представлении результатов исследования все же нарушает целостность впечатления от работы. Какой, например, смысл в таком заключении - «Выявлено отрицательное индуктивное влияние серосодержащей группы на углеводородную цепь» (с.35)?
8. Информация о количестве источников цитирования и числе страниц, на которых изложена диссертация, в автореферате и диссертации различна (144 и 127=196-69 соответственно).

Несмотря на сделанные замечания, необходимо подчеркнуть, что отмеченные отдельные недостатки не являются принципиальными и не снижают научной значимости и высокой оценки рассматриваемой работы.



Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработана и апробирована квантово-химическая модель определения электронных свойств органических молекул и радикалов. Совокупность научных положений диссертации можно квалифицировать как значительный вклад в развитие актуального научного направления физической химии - количественные корреляции «структура-свойство». Рецензируемая диссертационная работа соответствует пункту 1 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия (в соответствии с Номенклатурой специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки РФ от 25.02.2009 N 59 (в ред. Приказов Минобрнауки РФ от 11.08.2009 N 294, от 10.01.2012 N 5)

**Заключение.** Оценивая диссертацию Русаковой Натальи Петровны в целом, следует отметить, что она актуальна, логически завершена, выполнена на современном научном уровне. Диссертационная работа значительно продвигает развитие теоретических методов квантовой химии, результаты работы имеют большое значение для химической технологии, представляют фундаментальный интерес. По своей научной новизне, объему полученных результатов диссертационная работа Русаковой Натальи Петровны удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Русакова Н. П. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационный доклад Русаковой Н. П. заслушан и обсужден на расширенном заседании кафедры Химическая технология переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета с

участием членов диссертационного совета Д212.217.05 по специальности 02.00.04 – Физическая химия (физико-математические и химические науки).

(Протокол № 4 от «01» марта 2016 г.)

Пимерзин Андрей Алексеевич  
профессор, д.х.н. по специальности  
02.00.04 – Физическая химия  
заведующий кафедрой  
«Химическая технология переработки  
нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский  
государственный технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус

Тел.: (846) 278-44-82

E-mail: [pimerzin@sstu.smr.ru](mailto:pimerzin@sstu.smr.ru)

Подпись д.х.н. А.А. Пимерзина  
заверяю, ученый секретарь СамГТУ



Ю.А. Малиновская