

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Актуальность работы

Множество теоретических научных изысканий в области химии, молекулярной биологии, биохимии и медицинской химии так или иначе базируются на расчете свойств молекул, будь то метаболиты, мессенджеры, алостерические регуляторы, или биологически активные вещества, взаимодействующие с рецептором фермента. Для решения подобных задач существуют различные теоретические подходы, в основе наиболее обоснованных из них лежат количественные корреляции «структура-активность» и «структура-свойство». Разработка и совершенствование физико-химических методов моделирования, например, поиск целевой активности соединений-лидеров, создает потребность в базах данных свойств молекул и радикалов, таких как гидрофобность, гидрофильность, индукционный и мезомерный эффекты, электроотрицательность и многих других. Наполнение этих баз данных с уточнением свойств соединений связано с изучением взаимосвязи «строение-свойство», что, в свою очередь, способствует улучшению прогностической способности применяемых моделей и методов физической химии. Подобные исследования, несомненно, относятся к приоритетным направлениям. В связи с чем, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Структура диссертации.

Диссертационная работа Русаковой Н. П. представлена на 145 печатных страницах, включает 39 рисунков и 46 таблиц. Состоит из введения, обзора литературы, глав, посвященных выбору методов расчета, представлению результатов, анализу полученных данных, заключения и списка литературы, включающего 144 источника.

Во введении автор работы обосновывает актуальность исследования; формулирует цель и задачи; обосновывает научную новизну работы и показывает её практическую

значимость. Здесь подробно сформулированы положения, выносимые на защиту и приводится внушительный список публикаций и тезисов докладов на Российских и международных конференциях, на которых проведена апробация научных результатов работы.

Отдельно сформулирован личный вклад автора.

Первая глава «ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ И КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЙ» посвящена изучению положений и подходов квантовой химии к описанию атомов и химической связи на разных уровнях теории. Автор отдельно останавливается на полуэмпирических и неэмпирических методах, обсуждая некоторые их достоинства и недостатки. Отдельное внимание уделено методу функционала плотности, использованным в работе, после чего дается краткая характеристика «квантовой теории атомов в молекуле» Бэйдера. Завершается глава рассмотрением концепций электроотрицательности и индуктивного эффекта, а также корреляционных методов «структура-свойство».

В второй главе «МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ» представлен выбор методов расчета характеристик электронного строения серосодержащих молекул и радикалов. Автор делает выбор в пользу метода функционала плотности с применением широко известного и хорошо зарекомендовавшего себя гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с применением широкого валентнорасщеплённого трехэкспоненциального базисного набора 6-311++G(3df,3pd) 10f 6d, дополненный поляризационным и диффузным наборами функций. Программами для квантово-химических расчетов и обработки первичных данных выбраны пакеты Gaussian 03 и AIMALL.

Затем, автор проводит краткий обзор известных экспериментальных свойств серосодержащих молекул и радикалов.

Третья глава «КВАНТОВО - ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ» посвящена рассмотрению изомеров с брутто-формулой $(\text{CSOH})^*$, CSOH_2 , $(\text{CSH}_3)^*$, CSH_4 , $(\text{SO}_2\text{H})^*$, SO_2H_2 : автором представлен анализ их геометрического строения, электронных свойств и частот колебаний. Данные,

полученные квантово-химическим моделированием для CSH_4 и $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, сопоставлены с экспериментальными. Проведено сравнение зарядов функциональных групп с аналогичными в CH_3OH , $\text{H}(\text{O})\text{COH}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{CHCS}^{\text{II}}$ и $\text{HS}^{\text{II}}\text{C}_2\text{S}^{\text{II}}\text{H}$. Прослежено изменение электронной структуры для изомеров групп (структурных и валентных изомеров) $(\text{CSO})^\bullet$, CSOH , $(\text{CSH}_2)^\bullet$, (CSH_3) , $(\text{SO}_2)^\bullet$, (SO_2H) и SH по гомологическим рядам $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSO)}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSOH)}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSH}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSH}_3)$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(SO}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(SO}_2\text{H)}$, где $0 \leq n \leq 9$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CH-COH)}^\bullet$, где $0 \leq n \leq 7$, и $\text{HS-(CH}_2)_n\text{-SH}$, где $1 \leq n \leq 10$. Представленные гомологические ряды ниже выделены в отдельную часть главы. Исходя из сравнения электронных свойств (зарядов, энергий, объёмов и распределения электронной плотности), показано влияние свободной валентности на структуру соединения. Выявлено отрицательное индуктивное влияние серосодержащей группы на углеводородную цепь. Предположено наличие стерического воздействия этой группы на молекулярный скелет по изменению свойств четвертой CH_2 . Отмечено, что наличие спиновой плотности на серосодержащем фрагменте увеличивает электроотрицательность группы.

Конформационный поиск в молекулах и радикалах $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-(CH}_2)_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-C(O)S}^{\text{II}\bullet}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$) проведен посредством вращения волчков около C-C и C-S связей (химическая связь между алкильным фрагментом и серосодержащей группой). Найдены и изучены все конформеры и переходные состояния. Рассмотрена возможность перехода атома водорода внутри группы CSOH в изомерах $\text{CH}_3\text{-(CSOH)}$.

В четвёртой главе «ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ИНДУКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ АТОМНЫХ ГРУПП В СОЕДИНЕНИЯХ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ» автором предложен алгоритм составления качественной шкалы электроотрицательностей $\chi(R)$. Проведен анализ электроотрицательностей групп в малоатомных молекулах и радикалах поливалентной серы CSOH_2 , SO_2H_2 , CSH_4 , $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, C(O)H-OH и $\text{CH}_3\text{-S(O)(O)H}$, а также в группах органических молекул поливалентной серы для рядов с разными серосодержащими заместителями $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-X}$, где $5 \leq n \leq 9$, $\text{X} = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, органических радикалов поливалентной серы $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-X}^\bullet$, где $5 \leq n \leq 9$, $\text{X}^\bullet = (\text{-CH-C(S}^{\text{II}}\text{)OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C(O)S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$, $\text{C(O)S}^{\text{II}\bullet}$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})^\bullet$, $(\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{=O})^\bullet$, $(\text{-O-S}^{\text{II}}\text{-O})^\bullet$, $(\text{-S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$, $(\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ и $(\text{-$

$C=S^{IV}H_2$)[•]. На основании анализа распределения заряда групп составлены соответствующие шкалы $\chi(R)$ для каждого гомологического ряда. Разработана методика объединения шкал, и предложена общая шкала электроотрицательностей групп всех изученных соединений.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Метод функционала плотности является широко распространенным в связи с быстротой расчета и более низкой ресурсоемкостью по сравнению с неимпирическими методами расчета высокого уровня, позволяя хорошо описывать геометрические характеристики исследуемых систем. Однако, электронные свойства, рассчитанные этим методом, не всегда превосходят результаты, полученные неимпирическими методами высокого уровня (такими как метод связанных кластеров, CASSCF), а часто им уступают. В связи с чем, необходимо доказательно объяснить причину выбора именно метода функционала плотности.
2. Широко известно, что метод функционала плотности завышает значения частот нормальных колебаний на 3-5%. Как это было учтено в расчете и как это повлияет на рассчитываемые свойства?
3. Из главы 2 не понятно был ли для расчетов применен ограниченный по спину метод Кона-Шема или неограниченный? Исследование органических молекул с закрытыми оболочками ограниченным методом позволяет получить хорошее описание структуры и электронных свойств, однако, аналогичные свойства для радикалов (частиц с открытыми оболочками), как известно, зачастую, лучше описываются неограниченным по спину методом, а смешение результатов расчетов ограниченным и неограниченным по спину методами в одном наборе рассматриваемых молекул и радикалов недопустимо.
4. В методах расчета не указано: каким был исходный гессиан? Уровень отсечки гауссовых примитивов и точность расчета интегралов? Каковы значения критериев сходимости расчета и обеспечивали ли они качество и воспроизводимость результата (геометрии и электронных свойств), поскольку только широкий базис и гибридный обменно-корреляционный функционал в методе функционала плотности не являются гарантией качества расчета. Каков в расчете был тип и плотность радиальных и угловых сеток? Обеспечивал ли он достаточное качество расчета для такого широкого базисного набора?

5. В практической значимости первым пунктом указано: «Рассчитанные в работе QTAIM-характеристики (заряд, энергия, объём) атомных групп можно использовать как дескрипторы строения в моделях QSAR и QSPR», однако в работе не показано, что на основании полученных дескрипторов можно более точно рассчитать заданные свойства сложной молекулы, чем на основании имеющихся дескрипторов и подходов.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Она прошла хорошую апробацию на конференциях различного уровня, ее содержание отражено в публикациях и автореферате. Выводы логичны и следуют из представленного материала и его обсуждения.

Считаю, что диссертация Русаковой Н.П. «Квантовохимическое исследование электронного строения серосодержащих молекул и радикалов» - это научно-квалификационная работа, в которой содержится решение поставленной задачи. Она соответствует требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Русакова Наталья Петровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ)

Заместитель проректора по научной работе,

д.х.н., профессор

Сулман Михаил Геннадьевич



170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22

+74822449317

Email: sulman@online.tver.ru

Подпись М.Г. Сульмана заверяю,

Ученый секретарь ТвГТУ

д.т.н., профессор



А.Н. Болотов

Дата 10.03.2016