

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Русаковой Натальи Петровны на тему

«Квантово-химическое исследование электронного строения серосодержащих молекул и радикалов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Изучение влияния химического строения на свойство молекул является одной из наиболее важных фундаментальных проблем современной химии. Её успешное решение позволит получать вещества с заданным набором важнейших свойств. В то же время известно, что из огромного числа ежегодно синтезируемых соединений практическое применение получает только очень небольшая их часть. Для решения указанной выше проблемы используют количественные корреляции «структура-активность» (QSAR) и «структура-свойство» (QSPR). Большинство подобных корреляций базируется на классических представлениях о геометрической и электронной структуре молекул, что снижает надежность полученных на их основе результатов. Минимизация ошибок возможна при переходе к теоретическому обоснованию выбора дескрипторов на основе результатов, полученных с использованием современных квантово-химических методов. Исследования в данном направлении проводятся для различных классов органических и неорганических соединений.

В рассматриваемой работе теоретическое изучение взаимосвязи «структура-свойство» проводится для соединений поливалентной серы, играющих важную роль во многих химических и биохимических процессах. Работа по синтезу и исследованию свойств серосодержащих молекул и радикалов является длительной и трудоемкой, поэтому теоретическое прогнозирование свойств и выбор перспективных для синтеза структур представляет значительный научный и практический интерес. С учетом сказанного, **не вызывает сомнений актуальность** выполненных Н.П. Русаковой исследований, в которых поиск закономерностей «строение-свойство» для серосодержащих молекул и радикалов проводится на основе разработанной Бейдером «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM), показавшей высокую эффективность при изучении строения и свойств соединений.

Рассматриваемая работа Н.П. Русаковой изложена на 145 страницах, включает 39 рисунков и 46 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, состоящего из 144 источников.

Во введении автор обосновывает актуальность темы исследования; приводит цель, задачи и научную новизну работы, указывает её практическую значимость. Здесь дан перечень изученных гомологических рядов молекул и радикалов. Перечислены основные положения, выносимые на защиту. Сформулирован личный вклад автора.

В первой главе изложены основные положения квантовой и классической химии, их использование при изучении атомов, атомных группировок и химической связи. Соискатель дает обзор различных полуэмпирических и неэмпирических методов, в том числе Хартри, Хартри-Фока, конфигурационного взаимодействия и теории возмущений. Значительная часть обзора отведена методу функционала плотности – основному квантово-химическому инструменту, использованному в работе, что вполне оправдано, учитывая, что этот метод является наиболее эффективным с точки зрения дилеммы «затраты-точность» при изучении большого числа молекул. Во второй части первой главы дается описание «квантовой теории атомов в молекуле» Бэйдера и концепций электроотрицательности и индуктивного эффекта. Рассмотрены корреляционные методы «структура-свойство», базирующиеся на этих концепциях.

Вторая глава посвящена рассмотрению методов расчета равновесной структуры и параметров электронного строения молекул и радикалов. Отмечен хорошо зарекомендовавший себя метод теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 10f 6d, который в дальнейшем используется в работе. Высокая эффективность и надежность данного метода и избранного базиса не вызывает сомнений. Вместе с тем, было бы желательно привести в работе сравнение для серосодержащих соединений экспериментальных и расчетных значений, полученных с использованием других DFT-методов. Известно, например, что методы B98 и ω B97XD передают энтальпии образования молекул и радикалов различных классов органических соединений, в том числе и нитросоединений с погрешностью в 1,5-3 раза меньшей, чем B3LYP с таким же базисом. При изучении молекул и радикалов нитросоединений была отмечена весьма неприятная особенность метода B3LYP: при увеличении базиса расхождение экспериментальных и расчетных значений энтальпий образования увеличивались. Аналогичная тенденция наблюдается и для алкильных радикалов (Khrapkovskii G.M., Tsyshevsky R.V., Chachkov D.V., Egorov D.L., Shamov A.G. Formation enthalpies and bond dissociation enthalpies for C₁-C₄ mononitroalkanes by composite and DFT/B3LYP methods // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2010. Т. 958. № 1-3. С. 1-6.; Храпковский Г.М., Егоров Д.Л., Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г. Влияние молекулярной структуры на прочность связи C-NO₂ и энергию активации газофазного радикального распада

нитроалканов по данным квантово-химических расчётов // Журнал общей химии. – 2015. - Т. 85. - №8. - С. 1241-1248).

В третьей главе представлены результаты изучения изомеров с брутто-формулами $(\text{CSOH})^*$, CSOH_2 , $(\text{CSH}_3)^*$, CSH_4 , $(\text{SO}_2\text{H})^*$, SO_2H_2 . Проведены расчеты геометрического строения, электронных параметров и частот колебаний. Показано влияние свободной валентности на структуру соединения. Выявлено отрицательное индуктивное влияние серосодержащей группы на углеводородную цепь. Отмечено, что наличие спиновой плотности на серосодержащем фрагменте увеличивает электроотрицательность группы. Полученные структурные и спектроскопические характеристики сведены в таблицы. На основании электронных параметров предложена фрагментация соединений, учитывающая индуктивное влияние серосодержащих групп. Это позволило выделить стандартные или переносимые группы с указанием их электронных параметров. Рассмотрены внутримолекулярные стабилизирующие взаимодействия. Во второй части главы изучено внутреннее вращение вокруг связей C-C и C-S в молекулах тиолов, дитиолов, тиалах и тиокарбонных кислот. Найдены барьеры конформационных переходов. Изучены переходные состояния. Полагаю, что полученные данные целесообразно было дополнить сведениями об энергиях Гиббса конформеров конформационных переходов. В целом материал главы выполнен на современном научном уровне. Полученные результаты свидетельствуют о высокой квалификации соискателя.

В четвертой главе рассматривается разработанная автором методика получения качественной шкалы электроотрицательностей $\chi(R)$. На основании анализа распределения заряда групп составлены шкалы $\chi(R)$ для каждого гомологического ряда. Указан способ объединения шкал по реперным группам и предложена общая шкала электроотрицательностей групп всех изученных соединений. Дан способ разбиения соединений на фрагменты по величинам относительных зарядов и уточнено положение фрагментов на общей шкале. Полученный материал представляет значительный интерес для специалистов в области физической химии.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые проведено систематическое квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения молекул и радикалов поливалентной серы. Для изученных соединений дано обоснование групповой фрагментации молекул и радикалов, проведен анализ индуктивного влияния групп, содержащих атомы серы. В диссертации построена качественная шкала электроотрицательности групп $\chi(R)$ молекул и радикалов поливалентной серы, впервые получены сведения по распределению спиновой плотности для не изученных ранее серосодержащих радикалов. Следует также иметь в виду, что

основные результаты работы могут быть использованы химиками-синтетиками при выборе перспективных для синтеза соединений поливалентной серы, **что может иметь научно-практическое значение.**

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием при проведении расчетов надежного квантово-химического метода. Применяемые при проведении расчетов метод и базис широко апробированы для различных классов органических соединений. Поиск закономерностей «строение-свойство» проводится в рамках «квантовой теории атомов в молекулах»; метод QTAIM наиболее пригоден в настоящее время для решения данной проблемы. Результаты расчета согласуются с имеющимися экспериментальными данными. **Основные положения, рекомендации и выводы диссертации однозначно следуют из результатов проведенного исследования.**

Принципиальных замечаний по содержанию работы у меня нет. Отдельные замечания, в основном технического характера, были высказаны при рассмотрении структуры диссертации. В качестве дополнительных замечаний отметим следующие:

1. Не совсем удачным является название работы. Название должно основываться на полученных в работе результатах. Поэтому в соответствии с рекомендациями ВАК название не должно начинаться со слов «исследование», «изучение» и т.д. По моему мнению, вполне уместное и полностью отвечающее содержанию работы могло быть такое, например, название «Электронное строение серосодержащих молекул и радикалов по данным квантово-химических расчетов».

2. В работе практически отсутствуют конкретные данные, в которых сопоставлялись результаты эксперимента и расчеты, есть только ссылки на литературу

3. Ряд положений, выносимых на защиту, на самом деле положениями не являются (например, пп. 2 и 3), что связано с использованием неудачных формулировок.

4. В диссертации встречаются отдельные грамматические ошибки, и опiski, и стилистические неточности, например, на стр. 38 и 40.

Отмеченные замечания носят частный характер и не затрагивают основные результаты, рекомендаций и выводы диссертации, и не влияют на общую высокую оценку работы в целом. Диссертация Н.П. Русаковой является законченным актуальным исследованием, выполненным на высоком теоретическом уровне. В процессе выполнения квалификационной работы автором было продемонстрировано уверенное владение комплексом квантово-химических методов и реализующих ими программ для ЭВМ. Получен большой по объёму и интересный расчетный материал. Важной отличительной особенностью диссертации Н.П. Русаковой является большое число публикаций по

результатам работы, в том числе 23 статьи, из них 16 опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК, что значительно превышает количество публикаций, обычно встречающихся в кандидатских диссертациях. Отмеченная особенность подтверждает актуальность проведенного исследования, высокий научный уровень, надежность полученных результатов и квалификацию соискателя. Материалы работы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях и получили признание специалистов. Автореферат и публикации достаточно полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационное исследование Русаковой Натальи Петровны является законченной научно-квалификационной работой, вносящий вклад в развитие физической химии элементоорганических соединений, так как содержит решение задач, связанных с изучением геометрического строения и электронной структуры серосодержащих соединений и радикалов. Кроме того, использованные в работе и получившие дальнейшее развитие методы изучения взаимосвязи строения и свойств молекул могут представлять интерес и для физической химии в целом. Представленное диссертационное исследование является актуальным, а с точки зрения научной новизны, практической значимости, обоснованности выводов и достоверности полученных результатов удовлетворяет критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, и п. 1 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. В связи с вышеизложенным, считаю, что автор рассматриваемой работы – Русакова Наталья Петровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры катализа,
начальник научно-
исследовательского отдела
компьютерной химии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»

Т. М. Храпков



Храпковский Григорий Менделеевич

16.03.2016

Адрес: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 72, О-302,
кафедра катализа, тел: 8(843)231-42-53
e-mail: khrapkovskii@kstu.ru

