

## Отзыв

на автореферат диссертации Тихонова Дениса Сергеевича по теме:  
«Исследование структуры и внутренней динамики свободных молекул с плоскими и сферическими ароматическими ядрами методом газовой электронографии» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04, физическая химия

Объектом исследования в представленной работе являются разнообразные ароматические соединения, имеющие как плоское, так и объемное ароматическое ядро. Выбор разнообразных объектов позволил автору рассмотреть различные структурные аспекты. Полученные данные о молекулярной структуре могут быть использованы для объяснения реакционной способности и калибровки полуэмпирических и эмпирических моделей строения вещества.

Проведенный автором детальный анализ данных газовой электронографии (ГЭ), ИК-, КР- и вращательной спектроскопии для молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола в сочетании с квантово-химическими расчетами, в том числе с использованием трехмерной динамической модели, позволил установить степень влияния нитрогрупп на деформацию бензольного кольца и сделать вывод о слабом сопряжении нитрогруппы с его  $\pi$ -системой. При этом также решались методические задачи по масштабированию поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для движений с большой амплитудой по экспериментальным спектроскопическим данным с использованием написанной Д.С.Тихоновым программы LAMPA.

Анализ структурных данных для молекулы пиразинамида в рамках статической модели с использованием метода регуляризации приводил к достаточно малому фактору рассогласования  $R_f$ . Получено также хорошее соответствие рассчитанного ИК-спектра со справочными данными. Из полученных структурных данных сделан вывод о возможности существования водородной связи атома азота в кольце с атомом водорода аминогруппы и наличии в молекуле индукционного эффекта.

На основе данных ГЭ установлена структура шести возможных таутомеров и конформеров гистамина. Проведенный для этих структур квантово-химический расчет позволил выявить температурные условия существования конформеров и объяснить различия в данных вращательной спектроскопии и ГЭ. На основе расчета сделан также вывод о механизме таутомеризации с промежуточным образованием димерного продукта.

Структура сферических ароматических Вг- и I- замещенных клозо-1,2-дикарбододекаборанов установлена на основании данных ГЭ и квантово-химических расчетов. Показано, что влияние галогенных заместителей на структуру ядра быстро затухает и не распространяется по сферически ароматической системе аналогично плоским ароматическим системам.

В ряде случаев работа носила методологический характер: автором разработана универсальная методика, позволяющая определить влияние вклада квантово-химических расчетов и экспериментальных данных на полученные структурные параметры и найти способ определения погрешности для их более объективной оценки.

Следует отметить также высокий уровень и значительное количество публикаций в престижных журналах.

К сожалению, следует сделать некоторые замечания:

1) Форма представления материала в печатной форме автореферата имеет ряд недостатков. Отсутствие принятой в химической литературе системы нумерации соединений затрудняет восприятие материала. Представленные в черно-белом варианте структурные формулы сложных молекул, содержащих ряд заместителей малоинформативны. Графики распределения для экспериментальных и расчетных кривых в черно-белом варианте сливаются.

2) В автореферате не приводятся обобщающие выводы об особенностях и общих чертах ароматичности в исследованных молекулах.

Отмеченные замечания не влияют на высокую и положительную оценку диссертационной работы и ни в коей мере не снижают научной и практической значимости проведенных исследований.

По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов проведенные исследования соответствуют требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 года в редакции от 21 апреля 2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации Тихонов Денис Сергеевич заслуживает присуждения степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Королев Виктор Альфредович

кандидат химических наук

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Телефон: +7(499) 135-89-41

E-mail: [kor@ioc.ac.ru](mailto:kor@ioc.ac.ru)

Лаборатория химии diaзосоединений

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

Научный сотрудник

Королев В.А.

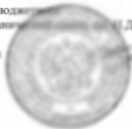
Подпись В.А. Королева удостоверяю:

ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

кандидат химических наук



28.04.2017

Коршевец И.К.