

Отзыв

**официального оппонента на диссертацию В.В. Романова
«Моделирование атомной структуры N-оксидов и поиск устойчивых полиморфов
на основе квантовомеханических расчетов», представленную к защите
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук**

Сразу хочется поддержать очень своевременный выбор направления исследований. Современные возможности комплексов ABINIT и ему подобных позволяют узнать то, что скрыто от глаз экспериментатора и при этом не отклониться от истины или отклониться очень незначительно. Конечно, последнее зависит в значительной мере от задействованных ресурсов, но это дело не принципа, а материальных возможностей.

Владимир Владимирович Романов скромно отмечает разработку утилиты, реализующей построение атомной системы и варьирование её конформационных параметров по заданным правилам в качестве авторского вклада в развитие методики исследований, однако этот результат заслуживает гораздо большего внимания, так как создает новые возможности для множества других исследователей. Разработанная методика предоставляет исследователю свободу выбора правил изменений конформационных параметров рассматриваемой молекулы, что дает возможность проведения широкого круга экспериментов по конформационному анализу.

Соискатель успешно установил, что состояния катионов бис(пиридин-N-оксид)гидрония, бис(2-метилпиридин-N-оксид)гидрония, бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)гидрония и бис(4-хлорхинолин-N-оксид)гидрония, в которых атом кислорода N-оксидной группы находился бы в состоянии sp^2 -гибридизации, являются энергетически невыгодными. Подобный же результат был получен в отношении аддукта йода с 4-хлорхинолин-N-оксидом: sp^2 -гибридизация атома кислорода является энергетически невыгодной.

Не вызывают сомнения два теоретических предсказания, сделанные соискателем. Во-первых, энергетически выгодными конформациями свободной молекулы 4-нитрохинолин-N-оксида являются состояния, в которых угол между плоскостью *ONO* и хинолиновой плоскостью имеет значения в 45 и 90 градусов, что отличается от значений данного угла в структурах, определенных методом РСА и может быть объяснено

отсутствием кристаллического окружения. Во-вторых, помимо известной кристаллической и молекулярной структуры бис(4-хлорхинолин-N-оксид)гидрония, определенной методом РСА (в которой расположение хинолиновых плоскостей является антипараллельным) энергетически выгодной также является конформация данной молекулы с параллельным расположением хинолиновых плоскостей.

Демонстрацией возможностей современных квантово-химических методов стало уточнение того эмпирического факта, что структура диоксанового аддукта Zn-тетрафенилпорфина, определенная методом РСА (в ней относительно одной из молекул диоксана порфириновый цикл находится в экваториальном положении, а относительно другой – в аксиальном) является энергетически более выгодной, чем структура, в которой относительно обоих лигандов порфириновый цикл находится в экваториальном положении.

На фоне безусловно положительных результатов диссертации диссонансом выглядит раздел 3.1.2.4, в котором изложены результаты исследований, связанные с варьированием длины связи N-O. На стр. 119 утверждается, что в четырех исследованных соединениях орбитали атома кислорода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, при этом молекулярные структуры трех соединений приведены на рис. 44 – 46. Однако, согласно рис. 20 *a-g* и тексту на стр. 61 (цитирую): «атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации». Верным является утверждение, приведенное на стр. 61, и совершенно непонятно, откуда такая заданность типа гибридизации на стр. 119. Ведь если от нее отказаться и принять определения со стр. 61, то выводы раздела 3.1.2.4. лягут в то же русло, что и все остальные выводы диссертации, что куда убедительнее, чем разнобой, порождаемый нынешним текстом раздела 3.1.2.4. Единственное объяснение, которое я могу себе представить, состоит в том, что при работе над разделом 3.1.2.4 произошла описка в типе гибридизации, оставшаяся незамеченной.

Можно сделать дополнительно несколько мелких замечаний. (1) Название «бис(пиридин-N-оксид)водород» является калькой с английского эквивалента. В соответствии с теорией Ганча, его надо бы называть «бис(пиридин-N-оксид)гидроний». В противном случае гидроксоний $[(H_2O)_2H]^+$ надо называть (ради единства номенклатуры) «бис-акво водородом», что не принято в мировой литературе, в том числе и отечественной. (2) В выводах бис(пиридин-N-оксид)гидроний справедливо называется катионом, но его нельзя называть молекулой, как это сделано на стр. 107. (3) Катионы полусолей необходимо обозначать с принадлежащим им зарядом $[(PyNO)_2H]^+$, а не в нейтральном виде.

Диссертация написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Отчетливо видно желание соискателя докопаться до корней исследуемых явлений. Это желание иногда доводит соискателя до спорных объяснений, как например, на стр. 56-59, но это никак не используется в вычислениях, а потому не сказывается на результатах исследований. В целом диссертация В.В Романова соответствует всем требованиям ВАК, и соискатель заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Асланов

Дата написания отзыва: *06.06.2016*

ФИО оппонента: Асланов Леонид Александрович

Ученое звание оппонента: профессор

Ученая степень оппонента: доктор химических наук по специальности 02.00.04

Организация, в которой работает оппонент: МГУ имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

Должность оппонента: профессор

Почтовый адрес оппонента: Москва 119991, Ленгоры, МГУ, д. 1, строение 3,
химический факультет, кафедра общей химии

Телефон оппонента: (495) 939-13-27

Адрес электронной почты оппонента: aslanov@struct.chem.msu.ru

