

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ковтуна Дмитрия Михайловича
на тему: «Внутримолекулярная динамика и равновесная структура мно-
гоатомных молекул на основе адиабатической теории возмущений и мето-
дов решения некорректных обратных задач»
по специальности 1.4.4.Физическая химия

Структурная химия органических и элементоорганических соединений активно развивается в настоящее время на основе экспериментальных методов (газовая электронография, микроволновая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, методы ЯМР и ИК спектроскопии) и теоретических расчетов различного уровня. В представленной работе приведено определение параметров равновесной конфигурации и внутримолекулярной динамики интересных в теоретическом и важных в практическом плане молекул с использованием современной оригинальной методики на основе данных газовой электронографии, молекулярной спектроскопии и квантовой химии, а также развитие и апробация этой методики для молекул с несколькими координатами движения большой амплитуды на многомерных поверхностях потенциальной энергии. Знания о структуре этих соединений необходимы для развития фундаментальных представлений структурной химии.

Тематика работы соответствует современным тенденциям, отвечает запросам фундаментальной науки и, несомненно, является актуальной.

Надежность структурной информации, полученной в диссертационной работе, обеспечена использованием современного комплекса электронографической аппаратуры и передовой методики расшифровки экспериментальных данных, а также использованием наиболее признанного в мире комплекса квантово-химических программ.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы из 193 наименований и 6 приложений. Материал диссертации изложен на 181 странице, проиллюстрирован 35 рисунками, числовой материал представлен в виде 23 таблиц.

Перечислим наиболее важные результаты, полученные в диссертационном исследовании Д.М. Ковтуна.

Впервые, с применением строгих динамических моделей, определены параметры равновесной конфигурации и внутримолекулярной динамики пяти свободных молекул, на основе данных газовой электронографии, молекулярной спектроскопии и квантовой химии. Следует особо отметить, что исследование соединений с несколькими группами, совершающими колебания большой амплитуды, находится на пределе возможностей современного электронографического эксперимента. Автору удалось решить эту задачу, используя методику на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач.

Отличительной особенностью и несомненной заслугой данной оригинальной методики является то, что она позволяет получать экспериментальные равновесные структуры, не зависящие от квантово-химических методов моделирования, вращательные постоянные, определять положения барьера, оценивать содержание конформеров. Кроме того, в данной методике все термически средние параметры рассчитываются на основе поверхности потенциальной энергии. В частности, колебательные амплитуды рассчитываются исходя из параметров поверхности потенциальной энергии и не уточняются независимо, как в традиционной методике, что является существенным преимуществом и значительно повышает надежность определяемых геометрических параметров.

Для достижения цели исследования и решения поставленных задач привлекались данные микроволновой и колебательной (ИК и/или КР) спектроскопии, а также квантово-химические расчеты различного уровня вплоть до метода связанных кластеров.

Структурные параметры, полученные в данной работе включены в международное справочное издание Ландольт–Бернштейн «Структурные данные свободных многоатомных молекул», в базу данных MOGADOC (г. Ульм, Германия), что свидетельствует о высоком уровне научной и практической значимости и достоверности полученных результатов.

Автореферат находится в соответствии с содержанием диссертации, основные результаты которой апробированы на 7 международных конференциях и симпозиумах у нас в стране и за рубежом и достаточно полно опубликованы в 5 статьях в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Обобщение и анализ полученных результатов послужит основой для развития стереохимии и прогнозирования свойств изученных соединений и соединений родственного строения.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов и замечаний:

- 1) В данной работе ошибки в определении некоторых экспериментальных равновесных длин связей равны $0.001 \text{ \AA} = 1 \text{ м\AA}$, что является чересчур оптимистичным, т.к. точность определения длин связей электронографического эксперимента не превышает 0.1%, что включает масштабную ошибку и ошибку в определении секторной функции.
- 2) Анализ ароматичности кольца 1,2-тиаарсола проводится на основе сравнения длин связей с длинами в молекулах олефинов и алканов. В связи с этим следует отметить, что для анализа ароматичности лучше использовать специальные дескрипторы ароматичности, такие как Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA), Shannon aromaticity index, Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) и др.
- 3) на стр. 101, в Таблице 3.2 приведены экспериментальные вращательные постоянные родительской молекулы 2-метил-2-нитропропана из работы [161], которые были использованы совместно с электронографическими данными в структурном анализе. В работе [161] получены еще экспериментальные вращательные постоянные ^{15}N изотопозамещенной молекулы. Почему они тоже не использовались в качестве дополнительной экспериментальной информации?

- 4) Не совсем корректно масштабировать силовые постоянные, сравнивая гармонические теоретические колебательные частоты с принципиально ангармоническими экспериментальными частотами.
- 5) В приложении следовало привести значения экспериментальных полных интенсивностей рассеяния и линий фона, а также экспериментальные и теоретические Декартовы координаты исследованных соединений.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Замечания, изложенные выше, носят частный характер и не влияют на положительную оценку работы в целом.

Диссертация Д.М. Ковтуна по своему содержанию, объему выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости результатов в полной мере отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим её направлениям: «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях»; «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойство», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соиска-

ние ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ковтун Дмитрий Михайлович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.08, 02.00.04), профессор,

ЗАВЕДУЮЩИЙ кафедрой общей физики
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

БЕЛЯКОВ Александр Васильевич

16 февраля 2024 года

Контактные данные:

тел.: +7(812)494-9394 e-mail: belyakov@technolog.edu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.08 – химия элементоорганических соединений,

02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

190013, г. Санкт-Петербург, Московский просп. 26

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра общей физики

Тел.: +7(812)494-9394; e-mail: belyakov@technolog.edu.ru

Подпись сотрудника д.х.н., зав. кафедрой общей физики

ФГБОУ ВО СПбГИ (ТУ) А.В. Беякова удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

16.02.2024

дата

И.О. Фамилия

Шершова А.