

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб. дом 7/9

Туник Сергей Павлович



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ракипова Ильназа Тагировича
«Термодинамика сольватации и образования водородных связей в растворах алифатических и ароматических аминов и амидов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы диссертации. Работы по водородным связям в растворах органических соединений кафедры физической химии Казанский федеральный университет широко известны как у нас в стране, так и за рубежом. Так как исследования между структурой молекул и их свойствами в растворе является основной задачей физической химии. Особую актуальность среди систем с Н-связями имеют исследования водородных связей с участием NH-соединений, поскольку амины, амиды и их производные находят широкое применение в качестве растворителей и прекурсоров для химического синтеза, их фрагменты являются активными центрами супрамолекулярных соединений, лекарственных препаратов и полимеров. Во всех описанных системах ключевую роль играют водородные связи. Они определяют физико-химические свойства и реакционную способность данных молекул, являются одним из механизмов молекулярного связывания с их участием. С другой стороны в работе Уотсона и Крика было установлено, что именно за счет N-H водородных связей устойчива вторичная структура ДНК (*Watson J.D. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid / J.D. Watson, F.H.C. Crick // Nature. - 1953. - V. 171, Iss. 4356. - P. 737 – 738*), а также пептидов и нуклеиновых кислот в целом, что позволяет исследовать образование водородных связей методом модельных соединений.

На настоящее время интенсивные исследования водородных связей проводятся теоретическими и экспериментальными методами, которые проводятся, как правило, в газовой фазе, в среде инертных или протоноакцепторных растворителей, однако незначительно затронуты исследования в среде NH-водородосвязанных систем, в которых возможно проявление эффектов реорганизации и кооперативных взаимодействий в

многочастичных комплексах. В связи с этим важным аспектом является оценка количественных параметров водородных связей с участием алифатических и ароматических аминов и амидов, а также их фрагментов в растворе, что позволит провести количественный анализ влияния водородных связей, образованных данными объектами на их поведение в жидкой среде.

Таким образом, диссертационная работа Ракипова И.Т. направленная на термодинамическое исследование водородных связей в растворах алифатических и ароматических аминов и амидов с органическими молекулами является актуальной.

Научная новизна работы: В диссертационной работе Ракипова И.Т. впервые проведено систематическое изучение термодинамики образования водородных связей алифатических и ароматических аминов и амидов с различными классами органических соединений. Впервые методом калориметрии растворения получен большой объём новых термодинамических данных по энтальпиям растворения при предельном разбавлении и сольватации алифатических и ароматических аминов и амидов в различных средах.

Предложен способ оценки энтальпий сольватации органических соединений в растворителях. Разработаны термохимические шкалы протоноакцепторности и протонодонорности алифатических и ароматических аминов и амидов. Впервые проведена оценка энтальпий водородных связей аминов и амидов с алифатическими спиртами в качестве растворяемых веществ и растворителей. Выявлено влияние вкладов реорганизации водородных связей в среде алифатических спиртов на их энтальпии водородных связей. Обнаружено, что при взаимодействии NH-содержащих аминов и амидов с алифатическими спиртами основной вклад в значение энтальпии процесса вносит NH...O водородная связь. Выявлена зависимость между энтальпиями самоассоциации алифатических спиртов, аминов, амидов и прочностью водородных связей в комплексах с органическими молекулами. Впервые проведена оценка кооперативных эффектов водородного связывания при образовании многочастичных комплексов с участием аминов и амидов с протоноакцепторами и алифатическими спиртами. Полученные автором результаты вносят ощутимый вклад в развитие физической химии растворов, в частности химической термодинамики.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследуемые алифатические и ароматические амины и амиды имеют широкое практическое применение в различных биологических и химических процессах, реализуемых за счет водородных связей с их участием в растворе. Результаты оценки вкладов межмолекулярных взаимодействий с участием алифатических и ароматических аминов и амидов в растворе позволят прогнозировать и управлять данными процессами. Также полученные знания о вкладах межмолекулярных взаимодействий позволят подбирать оптимальные растворители в таких областях, как синтез новых веществ, в процессах полимеризации и т.д. Предложенные подходы позволяют предсказывать и оценивать энтальпии водородных связей различных труднорастворимых аминов и амидов в органических растворителях. Энтальпии сольватации и

водородных связей изучаемых аминов и амидов в растворителях могут быть использованы для создания моделей, которые описывают их поведение в смесях, в том числе состоящих из самоассоциированных молекул.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов подтверждается высокой воспроизводимостью измеренных величин и их сходимостью с имеющимися в литературе данными, а также хорошо согласующимися величинами энтальпий образования водородных связей, полученными различными методами.

Структура диссертационной работы. Рецензируемая квалификационная работа изложена на 241 странице, содержит 27 таблиц, 55 рисунков и 185 библиографических ссылки. Диссертация состоит из списка условных сокращений, введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

Применение полученных результатов. Полученные в работе результаты могут быть использованы как справочные материал. Данные величины энтальпий растворения, сольватации, а также специфического взаимодействия с протоноакцепторами, протонодонорами и алифатическими спиртами, могут быть использованы для развития теоретических представлений о процессах сольватации в органических растворителях. Данные параметры могут быть использованы для создания новых и модернизации существующих моделей. Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в лабораториях МГУ, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИГХТУ и др.

По квалификационной работе имеются следующие замечания:

1. Разработанная методика по оценке энтальпий сольватации, и образования водородных связей азотсодержащих соединений в растворе описана применительно только к среде протоноакцепторных растворителей, ничего не сказано о возможностях применения её в среде алифатических спиртов и воды.
2. В работе получен огромный материал по экспериментальным данным термодинамики сольватации, образования водородных связей алифатических и ароматических аминов и амидов в разных классах органических соединений, при этом многие реальные процессы для практических задач реализуются в смесях. Поэтому в качестве рекомендации актуальным представляется провести исследования в смесях азотсодержащих соединений с различными органическими растворителями.
3. В работе часто указывается влияние водородных связей на реакционную способность изучаемых соединений. В качестве рекомендаций интересным представляется применить результаты исследований на конкретной реакции в качестве реагента или растворителя.

Перечисленные замечания и пожелания не снижают общей высокой оценки диссертационного исследования Ракипова И.Т.

Диссертационная работа Ракипова Ильназа Тагировича является научно-квалификационной, в ней решены поставленные цели и задачи термодинамического исследования алифатических и ароматических аминов и амидов в растворе, впервые выделены вклады неспецифического и специфического взаимодействия аминов и амидов с протоноакцепторами, протонодонорами и алифатическими спиртами. Предложен метод по оценке

энтальпий сольватации органических соединений в растворителях. На основании разработанного метода предложены термодинамические шкалы протонноакцепторности и протоннодонорности алифатических и ароматических аминов и амидов в качестве растворимых веществ и растворителей. Проанализированы эффекты реорганизации и кооперативных взаимодействий в многочастичных комплексах аминов и амидов с протонноакцепторами и алифатическими спиртами.

В диссертационной работе представлены данные, обладающие новизной, теоретической и практической значимостью материал. Диссертационная работа носит законченный вид, результаты которой полно отражены в публикациях, а также апробированы на конференциях международного и всероссийского уровня. Основные результаты диссертации изложены в 10 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в 20 тезисах докладов на конференциях различного уровня. По объёму, качеству и важности полученных результатов диссертационная работа Ракипова И.Т. отвечает требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а автор работы заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации обсужден и утверждён на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 26 апреля 2016 года, протокол № 91.08/13-04-3.

Профессор кафедры химической термодинамики
и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
доктор химических наук, профессор

Зверева Ирина Алексеевна

199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д.7/9
Телефон: +78124284051,
E-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Заведующий кафедрой химической
термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
университет», доктор химических наук, профессор

Тойка Александр Матвеевич

199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д.7/9
Телефон: +78124284052,
E-mail: a.toikka@spbu.ru

26 апреля 2016
Договор поручения И.Т. Зверевой и А.М. Тойка завершено.
Документ подготовлен & передан исполнителю
Трудовой организации.
Исполнитель И.И.
начальник отдела кадров №3
26.04.2016