

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Куцик-Савченко Наталії Вікторівни

«ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА БАР'ЄРИ ІНВЕРСІЇ ІМІНІВ»,

що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами. Розвиток хімічної теорії, яка дозволяє краще зрозуміти особливості взаємного впливу атомів в молекулах, потребує проведення фундаментальних досліджень. Іміни та їх похідні досліджені у багатьох теоретичних і експериментальних роботах, оскільки вони широко використовуються органічному синтезі, зокрема для одержання біологічно активних речовин. Особливістю даного класу сполук є можливість існування геометричних ізомерів. Дослідження механізму інверсії, що найбільш характерний для процесу Z,E-ізомеризації імінів, має велике значення для розвитку теорії органічної хімії, оскільки бар'єри інверсії визначаються сукупністю електронних та стеричних ефектів замісників при іміногрупі і є зручною моделлю для розуміння впливу структурних факторів на особливості будови та реакційної здатності органічних сполук. Не зважаючи на те, що процес інверсії атома Нітрогену в імінах досліджений досить детально, результати проведених досліджень не дають змогу встановити чіткий взаємозв'язок між будовою сполук, експериментом і квантово-хімічним розрахунком. Окрім того, практично не вивченим є вплив двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на величини бар'єрів інверсії.

Таким чином, дисертаційна робота Куцик-Савченко Н. В., що полягає в систематичному дослідженні методами квантової хімії взаємозв'язку між електронною будовою імінів, внутрішньомолекулярними взаємодіями і величинами бар'єрів інверсії атома Нітрогену, шляхом розгляду сполук з необхідними замісниками при іміногрупі, є досить актуальною.

Дисертаційна робота є складовою частиною наукових досліджень, які виконуються згідно з планами Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних тем: «Закономірності утворення Нітроген- та Сульфур-вмісних гетероциклів. Нові перегрупування в умовах реакції Вільсмайєра» (№ держреєстрації 0112U002060), «Дослідження методів синтезу, властивостей та шляхів використання нітрогенвмісних сполук» (№ держреєстрації 0111U008598) та «Нові синтетичні методи дизайну нітроген-

та сульфурвмісних біологічно активних сполук» (№ держреєстрації 0115U003159).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі, їх достовірність та новизна. Наукові положення та висновки, сформульовані в дисертаційній роботі нові, достовірні та належним чином обґрунтовані. Автором проведено критичний аналіз літературних даних за темою роботи, чітко поставлена мета і задачі, вдало підібрані об'єкти дослідження. Дисертаційна робота виконана з використанням квантово-хімічних методів, обробка отриманих даних здійснена за допомогою математичних методів. Теоретичні висновки базуються на даних отриманих автором особисто та з врахуванням загальноприйнятих концепцій і експериментальних літературних даних. Робота містить велику кількість кореляційних рівнянь, які показують чіткий взаємозв'язок між електронними, структурними та енергетичними параметрами молекул імінів в основних та перехідних станах процесу інверсії.

Враховуючи використані в роботі сучасні методи дослідження є всі підстави вважати, що отримані результати є достовірними.

До результатів, що характеризуються новизною необхідно віднести розробку методу оцінювання впливу внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії в імінах. Автором показано, що на зміну бар'єрів інверсії імінів, що містять різні замісники при імінному атомі Карбону, впливають не лише двохелектронні взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з розпушуючими орбіталями зв'язків замісника, а й альтернативні їм чотирьохелектронні взаємодії. Автором встановлено, що основною причиною зниження бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-алкілсульфенілімінів є взаємодії вільних пар електронів атома Сульфуру з орбіталями зв'язку C=N; виявлено, що зменшення бар'єрів інверсії атома Нітрогену в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілімінів у відповідності з експериментальними даними обумовлено збільшенням стеричного напруження між замісниками при іміногрупі в основному стані інверсії.

Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях. Основні результати дисертації Куцик-Савченко Н.В. опубліковані в 17 наукових роботах, з яких 1 стаття в закордонному виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз даних, 6 статей у фахових виданнях України та 10 тез доповідей в збірниках матеріалів міжнародних і

всеукраїнських конференцій. Опубліковані матеріали в достатній мірі відображають основні положення і висновки дисертації.

Аналіз змісту дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (179 найменувань) та додатків. Загальний обсяг становить 292 сторінки, з яких 57 таблиць, 24 рисунка (на 70 сторінках) та 4 додатки (на 62 сторінках).

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету і задачі, об'єкт і предмет дослідження, відображене наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячений аналізу літературних даних щодо інверсії атома Нітрогену в імінах. Розглянуто механізми термічної Z,E-ізомеризації імінів, закономірності впливу замісників при імінних атомах Нітрогену та Карбону на бар'єр інверсії, підтверджено інверсійний механізм термічної топомеризації N-сульфенілімінів. В цілому літературний огляд розкриває основні наукові проблеми та завдання, виріщенню яких присвячена дисертаційна робота.

У **другому розділі** дисертаційної роботи наведено опис квантово-хімічного методу розрахунку енергетичних та електронних параметрів основних і перехідних станів інверсії атома Нітрогену в імінах, алгоритм пошуку перехідних станів процесу інверсії, відомості про програми, в яких проводились квантово-хімічні розрахунки та візуалізація просторової будови молекул імінів.

Третій розділ дисертації присвячено дослідженю електронної будови та бар'єрів інверсії в NH- та N-алкілімінах формальдегіду, ацетальдегіду та ацетону. Проаналізовано взаємозв'язок між величиною бар'єра інверсії та зміною валентного кута при атомі Нітрогену, *p*-характеру його вільної пари електронів в основному стані інверсії, енергії вільних електронних пар атома Нітрогену в основних та перехідних станах інверсії. Розроблено підхід для оцінювання впливу двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на величини бар'єрів інверсії атома Нітрогену. Показано, що при введенні алкільних груп в молекули імінів вплив внутрішньомолекулярних взаємодій повинен приводити до зниження бар'єрів інверсії і має підлегле значення порівняно з впливом електронегативності.

У **четвертому розділі** розглянуто вплив замісників різної природи біля імінного атома Карбону на бар'єри інверсії інверсії атома Нітрогену і електронну будову NH- та N-алкілімінів. За допомогою проведення кореляційного аналізу встановлено залежності між величинами бар'єрів

інверсії та електронегативністю і σ_i -константами замісників, заселеністю вільної пари електронів атома Нітрогену, зарядами на імінних атомах Карбону, енергіями внутрішньомолекулярних взаємодій. Визначені внутрішньомолекулярні взаємодії, що мають основний та другорядний вплив на зміну бар'єру інверсії атома Нітрогену. При дослідженні впливу замісників біля імінного атома Карбону на величину останнього, запропоновано окремо розглядати іміни, в яких замісниками при імінному атомі Карбону є групи елементів 2-го та 3-го періоду.

У **п'ятому розділі** досліджено фактори, які впливають на бар'єри інверсії атома Нітрогену в N-алкіл- та N-сульфурвмісних імінах. Показано, характер зміни електронних та структурних параметрів і бар'єрів інверсії при введенні атома Сульфуру замість метиленової групи в ряду заміщених при імінному атомі Карбону N-етил- та N-метилсульфенілімінів, а також зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в N-сульфеніл-(сульфініл-, сульфонал-)імінах формальдегіду, ацетону, 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохіону. Проведено порівняльний аналіз внутрішньомолекулярних взаємодій. Встановлені причини зниження бар'єрів інверсії атома Нітрогену при переході від N-алкіл- та N-сульфенілімінів та зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру.

Висновки включають 7 положень і, в цілому, відображають усі аспекти дисертаційної роботи.

Робота написана грамотною літературною мовою, викладена послідовно та логічно. Зміст автореферату відповідає основному змісту дисертації та повністю відображає отримані наукові результати.

Разом з тим, слід висловити деякі зауваження та побажання до дисертаційної роботи:

1. Згідно даних, наведених в табл. 1.1, методи теорії функціоналу густини (функціонал BH&HLYP) та MP2 не завжди дають близькі величини активаційних бар'єрів, тому доцільно було б на першому етапі дослідження проаналізувати коректність використання наближень, за якими проводились всі розрахунки в дисертації, порівнявши їх для ключових сполук з результатами, отриманим з використанням пост-Хартрі-Фоківських методів MP2 та CCSD. В цьому ж контексті доцільно було б вивчити доцільність використання набору базисних функцій 6-31+G(d,p) для елементів 3-го періоду.

2. Дещо незвичним виглядає обговорення результатів, отриманих та опублікованих у співавторстві з дисертантом, в розділі «огляд літератури».
3. Аналізуючи механізм ізомеризації сполук 1.35, 1.36, 1.44, 1.46 (табл. 1.4), як критерій вибору найбільш вірогідного маршруту реакції автор вказує кращу узгодженість розрахованих величин активаційного бар'єру інверсії з відповідними експериментальними параметрами. На думку опонента це не є логічним, оскільки в деяких випадках альтернативний механізм (обертання) характеризується значно меншими величинами активаційних бар'єрів у порівнянні з інверсією.
4. При обговоренні ізомеризації гуанідину дисертант констатує можливість реалізації проміжного механізму (інверсія-обертання). Для більш вагомої аргументації доцільно було б проаналізувати структуру перехідного вектору.
5. Для сполуки 4.10 та перехідного стану її інверсії локалізовано структурі, в яких одна з карбоксильних груп водить зі спряження з рештою груп. З дисертації та автореферату не зрозуміло чи проводився в даному випадку повний аналіз конфірмаційного простору і чи не будуть більш стабільними структури з внутрішньо-молекулярними водневими зв'язками.
6. Деякі терміни у фразі «Проведение релаксационного сканирования по замороженным координатам...» (стор. 44) є, скоріше, сленгом, який використовують в спілкуванні науковці, краще було б викласти це, наприклад, в наступній редакції: «Проводили сканирование по таким-то углам и связям с оптимизацией всех остальных геометрических параметров».
7. Автор використовує для всіх вихідних молекул та продуктів ізомеризації термін «основний стан», який, як правило, використовується для визначення характеру розміщення електронів в молекулі (в цьому контексті основним є стан, в якому електрони розміщені таким чином, щоб енергія молекулі була мінімальна), а не для визначення чому відповідає дана структура на поверхні потенційної енергії – мінімуму чи перехідному стану.
8. В якості структури для подальшої локалізації перехідного стану, як вказано на стор. 45, брали структуру, яка відповідає максимуму на поверхні потенційної енергії. Такий підхід є коректним лише у випадку, коли сканування проводили лише за одним з геометрических параметрів

(отримуючи при цьому двовимірний графік). У випадках розрахунку тривимірних поверхонь області перехідного стану відповідає сідлови точка, яка не є максимумом на поверхні. Оскільки в роботі коректно розраховані всі перехідні стани слід зазначити, що методика розрахунку була коректною і має місце лише неточність у пункті 2.2.

9. В дисертації подано два варіанти перекладу методу NBO – “метод естественных связевых орбиталей” (стор. 46) та «метод натуральных связевых орбиталей» (стор. 8 та ін.).
10. В табл. 1.1 для деяких сполук не вказано, яким методом проведені розрахунки.

Висловлені зауваження здебільшого мають технічний характер та відбувають суб'єктивну думку опонента і не піддають сумніву принципові положення дисертаційної роботи.

Висновки

Дисертація Куцик-Савченко Н. В. є завершеною науковою працею, в якій отримані нові результати залежностей бар'єрів інверсії імінів від електронних і просторових ефектів замісників при іміногрупі та внутрішньомолекулярних взаємодій, що в цілому є важливим для розвитку структурної теорії органічної хімії.

З урахуванням вище викладеного, вважаю, що дисертаційна робота Куцик-Савченко Н. В. на тему «Електронна будова та бар'єри інверсії імінів» відповідає вимогампп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри органічної хімії
Дніпропетровського національного
університету імені Олеся Гончара

С.І. Оковитий

*Відмін надійшов
до спеціалізованої
вченої ради №08.048.03
26.04.2016р.*

*Вченій секретар
спецради №08.048.03*

Б.В. Лобода

Б.В. Лобода

Л.В. Амова К.В.