

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
КУЦИК-САВЧЕНКО НАТАЛІЇ ВІКТОРОВНИ на тему: «Електронна будова та бар'єри інверсії імінів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Дисертаційну роботу Куцик-Савченко Наталії Вікторівни присвячено теоретичному вивченню інверсійного механізму Z,E-ізомеризації імінів в рамках методу натуральних орбіталей зв'язку. Клас органічних сполук, що містять подвійний зв'язок C=N, складається з великої кількості речовин, що мають практичне значення у якості каталізаторів, біологічно активних сполук тощо. Один з характерних для імінів процесів - Z,E-ізомеризація може протікати по трьом можливим механізмам: інверсійному за рахунок планарної інверсії атому азоту, обертальному внаслідок розриву  $\pi$ -зв'язку, переходу молекули у цвіттер-іонну форму і обертання навколо зв'язку C-N та за рахунок тунелювання. Численні дослідження механізмів цього процесу були виконані у 70-і та 80-і роки минулого століття і дозволили припустити переважність інверсійного механізму Z,E-ізомеризації. Розвиток методів квантової хімії дав нові інструменти для дослідження процесів такого роду. Крім того, особливістю квантово-хімічних є можливість забезпечити системне вивчення імінів, що містять замісники різного типу як при атомі азоту, так і при атомі імінного вуглецю, що і визначає актуальність проведеного дослідження.

Дисертаційна робота Н.В.Куцик-Савченко є складовою частиною планових науково-дослідних робіт кафедри органічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» в межах держбюджетних тем: «Закономірності утворення Нітроген- та Сульфурвмісних гетероциклів. Нові перегрупування в умовах реакції Вільсмайєра» (№ госреєстрації 0112U002060), «Нові синтетичні методи дизайну Новые синтетические методы дизайна Нітроген- та Сульфурвмісних біологічно активних сполук» (№ госреєстрації 0115U003159), «Дослідження методів синтезу, властивостей та шляхів використання Нітрогенвмісних сполук» (№ госреєстрації 0111U008598).

Робота складається із вступу, огляду даних літератури, опису квантово-хімічних методів розрахунку та трьох розділів, у яких викладено результати власного дослідження, загальних висновків, списку використаних джерел, що містить 179 найменувань. Здобувачка провела аналіз даних літератури щодо найбільш вірогідного механізму Z,E-ізомеризації імінів. Наведені відомості дають досить повне уявлення про усталені погляди на цей процес, але не є системними і досить часто мають ступінь достовірності на рівні «можливо-вірогідно», «більше-менше», що робить виконану дисертанткою роботу актуальною та корисною.

Роботу дуже гарно сплановано, ретельно відібрано об'єкти дослідження, використано найсучасніший метод дослідження внутрішньомолекулярних взаємодій. Здобувачкою виконано великий обсяг розрахунків, зроблено надзвичайно ретельний аналіз отриманих даних.

При вирішенні поставлених завдань дисертанткою одержано нові наукові результати, які за своєю сутністю і змістом повністю відповідають спеціальності 02.00.03 – органічна хімія:

- Показано можливість дослідження методами комп'ютерної хімії внутрішньомолекулярних взаємодій, що впливають на бар'єр інверсії імінів;
- Досліджено інверсійний механізм Z,E-ізомеризації імінів, що мають замісники різної природи як при атомі азоту, так і при атомі вуглецю;
- Встановлено, що зростання бар'єрів інверсії при введенні до атома азоту і/або до імінного атому вуглецю алкільних груп замість атому гідрогену обумовлено більшою електронегативністю атому карбону порівняно з атомом гідрогену; При цьому

посилення супряження та обмінного відштовхування повинне сприяти зниженню бар'єрів інверсії;

- Встановлено, що бар'єри інверсії атома нітрогену в NH- і N-алкілімінах, що містять при імінному атому карбону замісники з елементами другого чи третього періоду періодичної системи, зменшуються при переміщенні по періоду зліва направо зі зменшенням заселеності неподіленої пари електронів (НПЕ) атома нітрогену та зростанням електронегативності замісників і позитивних зарядів на імінних атомах карбону. Основний вплив на величину бар'єрів інверсії мають взаємодії  $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$  та  $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ , в той час як взаємодії  $\sigma_{N-H(C)} \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ ,  $\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H(C)}^*$ ,  $\sigma_{N-H(C)} \leftrightarrow \sigma_{C-R}$  більш слабкі за енергією;

- Показано, що основною причиною зниження бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл до N-сульфенілімінів є взаємодії неподілених пар електронів атома сульфуру з подвійним зв'язком C=N ( $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ );

- Встановлено, що зростання ступеня окиснення атома сульфуру в N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілімінів повинно приводити до збільшення бар'єрів інверсії внаслідок зростання електронегативності атома сульфуру та зменшення енергій взаємодій  $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ ;  $nN \rightarrow 3dS$  и  $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ ; зниження бар'єрів інверсії, яке спостерігається згідно експериментальних даних, обумовлено впливом більш сильного просторового напруження між замісниками при подвійному зв'язку C=N;

- Встановлені причини зниження негативного заряду на атомі нітрогену при введенні N-алкільних груп в молекулу формальдіміну і його підвищення зі збільшенням довжини та розгалуженості N-алкільних груп і ступеня метилування імінного атома карбону.

Одержані Н.В.Куцик-Савченко результати мають незаперечне практичне і теоретичне значення:

Розуміння тонких особливостей електронної будови молекул та внутрішньомолекулярних взаємодій дозволить краще розуміти залежність реакційної здатності від замісника при іміногрупі, що дасть можливість більш ефективно планувати синтез нових похідних імінів з заданими властивостями.

Достовірність та обґрунтованість результатів і висновків, представлених у роботі, забезпечено коректним застосуванням адекватних сучасних методів комп'ютерної хімії. Висновки витікають із змісту дисертації і відповідають поставленим завданням. Наукова значимість одержаних результатів є незаперечною.

Головні положення дисертації повністю викладені у фахових виданнях, які відповідають спеціальності 02.00.03 – органічна хімія. Це сім статей, серед яких одна стаття опублікована у міжнародному журналі, що входить до наукометричних баз даних, і шість статей – у виданнях з переліку, затвердженого ДАК. Результати роботи було також презентовано на багатьох спеціалізованих наукових зібраннях.

Автореферат дисертації є достатньо інформативним, насиченим схемами та ілюстраціями, що відображають суть роботи і результати квантово-хімічних розрахунків, і повною мірою відповідає змісту роботи.

Зауваження та побажання. Дисертація і автореферат викладені ясно, результати роботи подані у відповідності до існуючих вимог. Проте після знайомства з роботою виникли наступні зауваження та побажання:

- Застосування більш дифузного базисного набору для оптимізації молекул, що містять d-атоми, підвищило би ступінь довіри до отриманих результатів;
- Автор роботи сконцентрувала свою увагу на аналізі в рамках методу натуральних орбіталей зв'язків енергій супряження, зверхсупряження та обмінного відштовхування. Проте метод NBO дає можливість проаналізувати заселеність

різних резонансних структур. Можна очікувати, що заселеність резонансної структури з розірваним подвійним імінним зв'язком та розділенням зарядів ( $C^+-N^-$ ) відображає внесок обертальної складової в процес Z,E-ізомеризації імінів.

- Так само цікаву і корисну інформації можна було отримати з аналізу частот коливань та енергетичного профілю процесу інверсії, розрахунки яких було зроблено, але не проаналізовано.
- При пошуку кореляцій між енергією взаємодій різних типів та величиною бар'єра інверсії автор виключала окремі молекули, не приводячи чітких пояснень причин випадіння. Зокрема, це стосується молекули гуанідина 4.15 та N-сульфініліміну 5.22. Хоча причина випадіння цих молекул очевидна: надмірне стеричне відштовхування у випадку гуанідина та утворення внутрішньомолекулярного C-N...O зв'язку у випадку сполуки 5.22.
- Спроби порівняти геометрії молекул, отримані квантово-хімічними розрахунками з геометріями, винайденими в кристалі за допомогою рентгеноструктурного аналізу виглядають некоректними. Автор не врахувала недооцінку ефектів супряження за умов розрахунків геометрії у вакуумі та ефекти кристалічної упаковки, що мають місце в експериментальних даних. Крім того, NBO аналіз молекул в нерівноважному стані (з приведеними до експериментальних значень довжинами зв'язків) є некоректним.
- Дещо дивним виглядає обговорення в літературному обзорі власного матеріалу та посилання на статтю, що входить в перелік публікацій, по яких захищається робота.
- Автор роботи дозволяє собі досить вільно поводитися з поняттями та термінами. В аналізі стереоелектронних ефектів нема двох-електронних та чотирьохелектронних взаємодій. Це дослівний переклад термінів, що вживаються лише в рамках методу NBO. Двох-електронні взаємодії у термінах NBO описують ефекти супряження та зверхсупряження, а чотирьохелектронні – обмінне відштовхування. Також не можна поділяти внутрішньомолекулярні взаємодії на головні та підлеглі. Коректніше розглядати їх у термінах біль або менш сильних за енергією. Не зовсім зрозуміло, що означають вирази «енергетична щілина» (стор. 70), «молекулярна структура впливає на природу електронних ефектів» (стор. 90), «спотворене значення  $\Delta E_i^{\neq}$ » (стор. 130), «вільні конформаційні енергії» (стор. 153) тощо. Так само слід було би з самого початку чітко визначитися, що для імінів розглядається планарна інверсія атома нітрогену.
- Назва роботи передбачає більш широке поле для дослідження, ніж це було зроблено. Можливо, формулювання «Інверсійний механізм Z,E-ізомеризації імінів в рамках методу NBO» більш відповідало б поставленим задачам та змісту роботи.

Втім ці недоліки не є суттєвими, оскільки вони не ставлять під сумнів новизну дослідження і основні наукові висновки та положення, винесені Н.В.Куцик-Савченко на захист.

В цілому, слід визнати, що дисертація Куцик-Савченко Наталії Вікторівни на тему «Електронна будова та бар'єри інверсії імінів», за актуальністю обраного напрямку, рівнем визначених завдань, методами їх вирішення, обсягом отриманого матеріалу, новизною, науковим та практичним значенням одержаних результатів та висновків повністю відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, а її автор заслуговує

присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент  
кандидат хімічних наук,  
зав. відділу рентгеноструктурних досліджень  
та квантової хімії  
Державної наукової установи «Інститут Монокристалів»  
НАН України

С.В.Шишкіна

Підпис С. В. Шишкіної засвідчую  
Учений секретар  
ДНУ «Інститут монокристалів»,  
канд. хім. наук.



І.Б.Щербаков

Відзив надійшов до спеціалізо-  
ваної вченої ради Д 08.078.03  
27.04.2016р.

Вчений секретар  
спецради Д 08.078.03

Quova K. B.