

ВІДГУК

офіційного опонента Коновалової Світлани Олексіївни на дисертаційну роботу Чертихіної Юлії Аркадіївни

«Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну»,

яка подана на здобуття ступеня доктора філософії

за спеціальністю 102 Хімія галузі знань 10 Природничі науки

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки.

Останнім часом в органічній хімії значна увага приділяється спрямованому синтезу цільових продуктів із заданими властивостями. Але розвиток цього напрямку неможливий без теоретичних досліджень щодо взаємного впливу атомів в молекулах, встановлення взаємозв'язку між структурою сполук, їх електронною будовою, внутрішньомолекулярними взаємодіями та енергетичними параметрами молекул. Методи квантової хімії являються гарним інструментом у вирішенні цього питання.

Аналіз літературних даних показує, що на даний час практично не було систематичних досліджень щодо визначення впливу донорно-акцепторних взаємодій на енергетичні параметри інверсії атома нітрогену, не встановлено взаємозв'язок між будовою нітрогенвмісних сполук, експериментальними даними і теоретичним обґрунтуванням. Тому виконане автором систематичне дослідження взаємозв'язків між структурними, електронними та енергетичними параметрами інверсії атома нітрогену на основі даних квантово-хімічних розрахунків є актуальним.

Об'єктами досліджень дисертаційної роботи є ізоелектронні аміни та іміни, в котрих мінімізовано стеричне напруження, що дозволяє цілеспрямовано визначити вплив електронних ефектів і внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії. Розгляд автором споріднених сполук, що мають відповідні замісники біля атомів нітрогену, забезпечує достовірний аналіз чинників, які впливають на бар'єри інверсії, та надає можливість визначити шляхи отримання і використання нітрогенвмісних сполук з певною конфігураційною стійкістю.

Робота є складовою частиною наукових досліджень, які виконуються відповідно до планів Міністерства освіти і науки України за кафедральною науково-дослідною роботою № 19/160499 «Дослідження методів синтезу, конфігураційної стабільності та шляхів використання похідних амінів» (№ держреєстрації 0116U001722).

2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертаційній роботі.

Достовірність та обґрунтованість результатів і висновків, представлених у роботі, забезпечено коректним застосуванням сучасних квантово-хімічних розрахунків та сучасного програмного забезпечення. Квантово-хімічні розрахунки проведені в рамках теорії функціонала густини (DFT) з використанням функціоналів PBE96 і B3LYP та базисних наборів атомних функцій def2-tzvpp і 6-311+G(d,p) за допомогою програмного комплексу Firefly 8.2.0. Для візуалізації просторової будови і конструювання молекул амінів та імінів використовувалася програма Chemcraft 1.7. Електронні параметри і енергії внутрішньо-молекулярних взаємодій отримані в рамках методу NBO з використанням програми NBO 5.G, впровадженої в пакет Firefly 8.2.0. Для отримання значень атомних заселеностей і зарядів була використана схема NPA (Natural Population Analysis), яка має найкращу кореляцію з експериментальними і розрахунковими значеннями хімічних зсувів ^{13}C ЯМР.

Висновки, зроблені в дисертаційній роботі, відповідають поставленим завданням, є логічними, послідовними і обґрунтованими. Наукова значимість одержаних результатів є незаперечною.

3. Наукова новизна дисертаційного дослідження. При вирішенні поставлених завдань дисертантом одержано нові наукові результати, які за своїм змістом і сутністю повністю відповідають спеціальності 102 «Хімія».

На основі отриманих даних вперше встановлена неможливість наскрізного аналізу бар'єрів інверсії похідних амоніаку та формальдіміну, що містять біля атома нітрогену елементи різних періодів та груп, ґрунтуючись лише на значеннях σ_r -констант замісників. Бар'єри інверсії атомів нітрогену, як правило, задовільно корелюють зі стеричними та електронними параметрами замісників XN_n та атомів нітрогену лише у випадках, коли в якості центральних атомів X містять елементи одного і того ж періоду. Відповідно, порівняння бар'єрів інверсії N-алкіл- і N-алкілсульфеніламінів, орієнтуючись на близькість електроноакцепторних властивостей замісників і,

тим більше, електронегативностей атомів C і S, є некоректними, а всі висновки щодо причин їх зниження при введенні до атома нітрогену атома S замість атома C є безпідставними.

Теоретичне дослідження пірамідальної і планарної інверсії в N-похідних амоніаку та формальдімінів вперше дозволило достовірно встановити залежності між бар'єрами інверсії і електронегативністю та конформаційними енергіями замісників біля атома нітрогену. Вперше показано, що зменшення суми валентних кутів біля атома нітрогену, негативного заряду на ньому, енергії ВЕП атома нітрогену та зростання *s*-характеру, заселеності і різниці енергій ВЕП основних і перехідних станів приводить до зростання бар'єрів інверсії. Основними параметрами, що дозволяють прогнозувати бар'єри інверсії атома нітрогену є електронегативність замісника, *s*-характер та різниця енергій ВЕП атома нітрогену; у всіх інших випадках кореляції можливі лише якщо α -атоми замісників біля атома нітрогену є елементами одного періоду.

Вперше встановлено, що сума валентних кутів (кута) між зв'язками атомів нітрогену в похідних амоніаку (формальдіміну) зменшується зі збільшенням електронегативності (електроноакцепторності) замісників XH_n , *s*-характерів та електронної заселеності ВЕП атомів нітрогену, внеску енергій відштовхувальних взаємодій, зменшенням негативних (збільшенням позитивних) зарядів на атомах нітрогену, позитивних зарядів замісників XH_n та енергій ВЕП атомів нітрогену.

Вперше встановлено, що електронегативність замісників XH_n є домінуючим фактором, від якого залежать всі структурні, електронні та енергетичні параметри похідних амоніаку і формальдімінів, котрі корелюють з нею і між собою і здійснюють допоміжний вплив на зміну всіх характеристик досліджених сполук.

Вперше встановлено, що збільшення електронегативності атомів X в межах періоду приводить до відносної стабілізації основних і перехідних станів молекул; при цьому, зростання бар'єрів інверсії обумовлені більшою стабілізацією основних станів, а не дестабілізацією перехідних станів інверсії.

Вперше встановлено, що внутрішньомолекулярні взаємодії в похідних амоніаку і формальдіміну мають підлегле значення і, за винятком N-метил- і N-хлорпохідних, сприяють зниженню бар'єрів інверсії зі збільшенням електронегативності замісників XH_n (атомів X в межах періоду). Негативний

вплив сум внутрішньомолекулярних взаємодій, як правило, зменшується зі збільшенням електронегативності елементів X другого періоду, що сприяє підвищенню бар'єрів інверсії, тоді як у випадку елементів X третього періоду – їх зниженню. Основний внесок у зменшення бар'єрів вносять донорно-акцепторні взаємодії ВЕП атома нітрогену з розпушуючими орбіталями зв'язків N-H і X-H (у випадку амінів) та C=N (у випадку імінів). Відштовхувальні взаємодії між ВЕП атомів нітрогену і орбіталями σ -зв'язків при ньому або ВЕП гетероатомів X, навпаки, сприяють підвищенню бар'єрів інверсії.

Вперше встановлено, що порівняно невеликі енергії взаємодій ВЕП атомів нітрогену з орбіталями Рідберга гетероатомів (в тому числі, і взаємодій $nN \rightarrow 3dS$), що спостерігаються, заперечують їх істотний і, тим більше, домінуючий внесок в зниження бар'єрів інверсії амінів, що містять гетероатоми третього періоду, в порівнянні з амінами, що містять гетероатоми другого періоду тієї ж групи.

Вперше встановлено, що енергії внутрішньомолекулярних взаємодій, в яких приймає участь ВЕП атома нітрогену, і заряди на атомах нітрогену завжди більші в ПС і, як правило, зменшуються зі збільшенням електронегативності атома X вздовж періоду і s -характеру ВЕП. Електронегативність замісника X має вирішальний вплив на зміну s -характеру ВЕП, заряду на атомі нітрогену та валентного кута C=N-X; заселеність ВЕП, в основному, визначається енергією донорно-акцепторних взаємодій.

Вперше встановлено, що в N-похідних формальдімінів взаємодії ВЕП атома нітрогену з орбіталями зв'язків при імінному атомі карбону сприяють зменшенню бар'єрів інверсії і практично не залежать від гетероатома X; тоді як взаємодії з орбіталями зв'язків X-H і ВЕП гетероатомів X, навпаки, істотно залежать від типу гетероатома і мають значний вплив на зміну бар'єрів інверсії і сприяють їх підвищенню з збільшенням електронегативності атома X внаслідок відносної стабілізації основних і дестабілізації перехідних станів інверсії.

Вперше встановлено, що заряди на імінних атомах карбону в похідних формальдіміну зростають пропорційно енергіям взаємодій орбіталей атома X і іміногрупи; електронодонорна здатність замісників X, в цілому, зростає в рядах C < F < O < N і Si < P < Cl < S, що відповідають змінам сум енергій донорно-акцепторних внутрішньомолекулярних взаємодій σ -зв'язків C-H, Si-

Н і ВЕП гетероатомів з розпушуючими орбіталями групи C=N. Домінуючий вплив на зміну заряду на імінному атомі карбону для замісників, що містять елементи другого періоду має їх електронакцепторність, тоді як для замісників, що містять елементи третього періоду – енергія внутрішньомолекулярних взаємодій.

Вперше встановлено, що бар'єри інверсії N-метил- і N-хлорпохідних амоніаку і формальдіміну є аномально високими і обумовлені дестабілізацією ПС інверсії. Остання реалізується внаслідок відсутності впливу взаємодії $nX \rightarrow \sigma^*_{N-H}$ для метиламіну і збільшення енергій взаємодій $nN \leftrightarrow nCl$ в разі хлорпохідних, відсутності або зниження енергій взаємодій ВЕП гетероатомів X з розпушуючими орбіталями зв'язків C=N в N-метил- і N-хлорформальдімінах.

4. Теоретичне та практичне значення результатів досліджень. Одержані здобувачем Чертихіною Ю. А. результати мають теоретичне і практичне значення. Під час наукових досліджень:

– встановлення особливостей електронної будови молекул і взаємного впливу атомів в них дозволить проводити цілеспрямований синтез похідних амінів та імінів із заданими властивостями завдяки кращому розумінню залежностей реакційної здатності і механізмів реакцій від замісників біля атома нітрогену;

– результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри фармації та технології органічних речовин і кафедри біотехнології ДВНЗ УДХТУ, що доведено відповідними актами впровадження.

5. Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. Основні положення дисертаційної роботи повністю викладені у фахових спеціалізованих виданнях, які відповідають спеціальності 102 «Хімія». Основні наукові результати опубліковано в 11 наукових працях, зокрема, у 5 статтях в журналах, що індексуються міжнародною науко-метричною базою Scopus, доповідались на національних та міжнародних наукових та науково-практичних конференціях, за матеріалами яких опубліковано 6 тез доповідей.

6. Зміст та оформлення дисертації, завершеність дисертації в цілому. Зауваження та побажання.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційну роботу Чертихіної Юлії Аркадіївни присвячено встановленню взаємозв'язків між структурними,

електронними і енергетичними параметрами молекул, внутрішньомолекулярними взаємодіями та бар'єрами інверсії атомів нітрогену N-похідних амоніаку та формальдіміну на основі квантово-хімічних розрахунків.

Робота складається зі вступу, 4 розділів, у яких висвітлено основний зміст власного дослідження автора дисертаційної роботи, загальних висновків, списку використаних джерел, що містить 221 найменувань, та 5 додатків.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу літературних даних щодо інверсії атома нітрогену в амінах та імінах. Потенціал даних сполук робить їх привабливими об'єктами для вивчення на їх основі впливу різних факторів на бар'єр інверсії атому нітрогену, що цілком відповідає темі даної дисертаційної роботи.

В *другому розділі* наведено методики проведення розрахунків: умови оптимізації будови основних станів інверсії, пошуку перехідних станів інверсії та розрахунків електронних параметрів і енергій внутрішньомолекулярних взаємодій.

Третій розділ присвячено дослідженню електронної будови і інверсії пірамідального атома нітрогену похідних амоніаку. Встановлено взаємозв'язок бар'єрів інверсії атома нітрогену зі структурними, електронними та енергетичними параметрами, пірамідальності атомів нітрогену з електронними та енергетичними параметрами амінів, зарядів на атомах нітрогену та енергій ВЕП атомів нітрогену з електронними параметрами, вплив внутрішньомолекулярних взаємодій на структурні та електронні параметри атомів нітрогену.

В *четвертому розділі* розглянуто електронну будову і інверсію планарного атома нітрогену похідних формальдіміну. Встановлено взаємозв'язок бар'єрів інверсії атома нітрогену з електронними, енергетичними та структурними параметрами формальдімінів; енергетичних, електронних та структурних параметрів формальдімінів з σ_i - та χ - константами замісників XN_n ; внутрішньомолекулярних взаємодій з бар'єрами інверсії атома нітрогену та з електронними, енергетичними та структурними параметрами похідних формальдіміну.

В *додатках* наведено ОС та ПС амінів та імінів і акти впровадження результатів роботи в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ.

Зауваження та побажання. Дисертація викладена ясно, результати роботи подані у відповідності до існуючих вимог. Загальна оцінка роботи – *позитивна*. Проте після знайомства з роботою виникли наступні зауваження та побажання.

1. Посилання на табл. 3.2 вперше зустрічається на стор. 61, але таблиця знаходиться на стор. 66, що незручно для сприйняття інформації. Аналогічне зауваження можна віднести і до інших таблиць, зокрема, 3.4 (перше посилання на таблицю на стор. 69, а таблицю наведено на стор. 75), 3.5 (перше посилання на таблицю на стор. 93, а таблицю наведено на стор. 96), 3.12 (перше посилання на таблицю на стор. 102, а таблицю наведено на стор. 105), 4.1 (перше посилання на таблицю на стор. 119, а таблицю наведено на стор. 123).

2. В таблиці 3.1 (стор. 64) наведено конформаційні енергії $-\Delta G^0_{\text{XH}_n}$ [98], але по тексту роботи на стор. 63–68 (підрозділ 3.1) немає пояснення, з якою метою вони наведені. Тільки на стор. 69 вказано, що «значення бар'єрів інверсії амінів I-IV, VII-IX не виявляють взаємозв'язку з конформаційними енергіями замісників XH_n » з посиланням на табл. 3.3, що є помилкою. Посилання треба було надавати на таблиці 3.1 та 3.4.

3. На стор. 65 наведено експериментальні дані бар'єрів інверсії амоніаку, метиламіну та хлораміну, але для цих сполук краще було б вказати їх номери, що значно спростило б порівняння наведених даних з розрахунковими значення бар'єрів інверсії, наведеними в таблиці 3.1. Крім того, ці дані краще було б внести до таблиці 3.1.

4. На стор. 65–68 розглядається випадіння даних амінів I та VIII з кореляційних рівнянь для груп амінів I–IV та V–VIII. При цьому порівнюються коефіцієнти кореляції для груп амінів I-III / II-IV та V-VII / VI-VIII. Але, на мою думку, краще було б порівнювати коефіцієнти кореляції для груп амінів I-IV / II-IV та V-VII / V-VIII.

5. На рис. 3.1 (стор. 66), 3.2 (стор. 74), 3.3 (стор. 103), 3.4 (стор. 104), 4.1, 4.2 (стор. 121), 4.3 (стор. 124), 4.4 (стор. 125), 4.5 (стор. 131) краще було б навести номери сполук поряд з точковими позначеннями даних. Це зауваження стосується також інших рисунків.

6. Таблицю 3.5 наведено на стор. 78, але перше посилання на неї є тільки на стор. 92.

7. В таблиці 3.5 (стор. 78) біля деяких значень енергії E_nX є позначення ^{a)}, що потребує пояснень, які повинні надаватися в примітках, але дана таблиця не містить приміток.

8. На стор. 79 вказано, що «при окремому розгляді амінів I-IV і V-VIII коефіцієнти кореляції зростають (табл. 3.6, рівн. 2, 3)». Але за даним таблиці 3.6 коефіцієнт кореляції зростає лише для групи амінів V-VIII (-0,988), тоді як для групи амінів I-IV коефіцієнт кореляції (-0,922) зменшується у порівнянні з групою амінів I-VIII (-0,930).

9. На стор. 111–112 спочатку йде посилання на табл. 3.14 (стор. 111) і лише потім – на табл. 3.13 (стор. 112).

10. По тексту дисертаційної роботи є стилістичні, орфографічні та друкарські помилки, зокрема, деякі з них:

10.1. стор. 61: «Наприклад, введення до атома нітрогену гетероатомів з більшою електронегативністю, ніж у атома карбону, які містять хоча б одну ВЕП₂ сприяє зростанню його конфігураційної стійкості»;

10.2. стор. 68: «підвищена чутливість бар'єрів інверсії амінів підгрупи А до зміни електронегативності (електроноакцепторності) замісників XH_n є доконаним фактом»;

10.3. стор. 85: «Негативні заряди на атомах нітрогену в ОС і ПС амінів I-IV і V-VIII також корелюють з електронними заселеностями ВЕП (табл. 3.2; рівн. 27-30)». Посилання має бути на табл. 3.7.

Проте ці недоліки не є суттєвими, вони не ставлять під сумнів новизну дослідження, основні наукові висновки та положення, винесені Чертихіною Юлією Аркадіївною на захист.

7. Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Дисертантом встановлено взаємозв'язок пірамідальності і енергій ВЕП атомів нітрогену з електронними параметрами, вплив структурних і електронних ефектів, внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії атомів нітрогену похідних амоніаку та формальдіміну. Це дозволяє рекомендувати використовувати результати даного дисертаційного дослідження для визначення шляхів отримання і використання нітрогенвмісних сполук з певною конфігураційною стійкістю, для визначення напрямів синтезу нітрогенвмісних сполук із заданими властивостями. Теоретичні положення даної роботи можуть бути впроваджені в освітній процес, зокрема, вже на даний час результати дослідження

впроваджено в навчальний процес кафедри фармації та технології органічних речовин і кафедри біотехнології ДВНЗ УДХТУ.

ВИСНОВОК

На підставі наведеного аналізу вважаю, що за актуальністю, об'ємом та методичним рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, науковою новизною та практичною цінністю, рівнем отриманих результатів та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота Чертихіної Юлії Аркадіївни «Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну» відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць, а саме Наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим п. 9, 10, 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Вважаю, що здобувач Чертихіна Юлія Аркадіївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія (галузь знань 10 Природничі науки).

Офіційний опонент:

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії та ОП Донбаської
державної машинобудівної академії
МОН України

Світлана КОНОВАЛОВА

Власноручний підпис к.х.н. Коновалової С.О. засвідчую:

Проректор з наукової роботи,
управління розвитком та міжнародних зв'язків
Донбаської державної машинобудівної
академії, док. хім. наук, професор



Михайло Турчанін



Згідно з рішенням ДР 08.078.005
наказу ДР 08.078.005
Курмасю Турчанін К.С.