

ВІДГУК

Офіційного опонента **Оковитого Сергія Івановича**

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

Актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами. Інверсія атома нітрогену є однією з класичних проблем теоретичної органічної хімії, детальне вивчення якої започаткував лауреат Нобелівської премії з хімії Ж.М. Ленн. На основі розрізнених експериментальних даних були задекларовані основні припущення і залежності щодо площинної та пірамідальної інверсії. Проте до сьогодні відсутнє повне розуміння взаємозв'язку між будовою нітрогенвмісних сполук та їхньою конфігураційною стійкістю, особливо для похідних амінів та імінів, хоча вони широко використовуються в органічному синтезі. Дослідження бар'єрів інверсії має велике значення для розвитку теорії органічної хімії, оскільки вони визначаються сукупністю електронних та стеричних ефектів замісників біля атомів нітрогену і є зручною моделлю для розуміння впливу особливостей будови на реакційну здатність органічних сполук, використання якої дозволить краще зрозуміти особливості електронної будови молекул, взаємний вплив атомів в них, прогнозувати відносну реакційну здатність органічних сполук і отримання речовин із заданими властивостями найбільш раціональним шляхом. Незважаючи на те, що процес інверсії атома нітрогену досліджений досить детально, результати досліджень не дають змогу встановити чіткий взаємозв'язок між експериментальними даними і будовою сполук. В найбільшій мірі це стосується квантово-хімічних розрахунків у спробах оцінки впливу внутрішньомолекулярних взаємодій на величини бар'єрів інверсії, оскільки практична відсутність систематичного вивчення не дозволяє встановити

глибинний взаємозв'язок між енергетичними та структурними параметрами молекул.

Таким чином, дисертаційна робота Чертихіної Ю.А., що полягає в систематичному дослідженні методами квантової хімії електронної будови ізоелектронних N-похідних амінів та імінів і встановлення математичними методами взаємозв'язку між нею, структурними параметрами, внутрішньомолекулярними взаємодіями і величинами бар'єрів інверсії атомів нітрогену є актуальною.

Дисертаційна 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).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі, їх достовірність та новизна. Наукові положення та висновки, що наведені в дисертаційній роботі нові, достовірні і обґрунтовані належним чином. Автором проведено критичний аналіз літературних даних за темою роботи, чітко поставлена мета і задачі, вдало підібрані об'єкти дослідження. 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 урахуванням загальноприйнятих концепцій і експериментальних літературних даних. Дисертаційна робота містить велику кількість кореляційних рівнянь, котрі показують чіткий взаємозв'язок між електронними, структурними та енергетичними параметрами молекул амінів та імінів в основних і перехідних станах процесу інверсії.

Враховуючі використання в роботі сучасні методи дослідження є всі підстави вважати, що отримані результати є достовірними.

До результатів, що характеризуються новизною необхідно віднести встановлення неможливості наскрізного аналізу залежностей бар'єрів інверсії

атомів нітрогену в N-похідних амоніаку та формальдіміну від розглянутих параметрів і можливість аналізу лише у випадках, коли атоми X є елементами одного періоду. Автором показано, 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. Автором встановлено, що збільшення електронегативності атомів X в межах періоду приводить до зростання бар'єрів інверсії внаслідок відносної стабілізації основних станів, а не дестабілізації перехідних станів інверсії. Сумарний вплив внутрішньомолекулярних взаємодій має підлегле значення і завжди сприяє зниженню бар'єрів інверсії атомів нітрогену. 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 X-N і ВЕП атомів X з розпушуючими π - і σ -орбіталями зв'язку C=N (у випадку імінів). Внесок взаємодій ВЕП атома нітрогену з орбіталями Рідберга атомів X в зменшення бар'єрів інверсії при переході від елементів X другого періоду до елементів X третього періоду відносно невеликий, що спростовує припущення стосовно значного внеску $nN \rightarrow 3dX$ -спряження, в тому числі, взаємодій $nN \rightarrow 3dS$ в зниження останніх. Домінуючий вплив на зміну зарядів імінних атомів карбону для елементів X замісників XH_n другого періоду має електронегативність замісників, а для елементів третього періоду – енергія внутрішньомолекулярних взаємодій. Бар'єри інверсії N-метил- і N-хлорпохідних амоніаку і формальдіміну є аномально високими завдяки дестабілізації ПС інверсії 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.

Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях. Основні результати дисертації Чертихіної Ю.А. опубліковані в 11 наукових роботах, з яких 1 стаття в закордонному виданні, що входить до

міжнародних наукометричних баз даних, 4 статті у фахових виданнях України, що також входять до міжнародних наукометричних баз даних, та 6 тез доповідей в збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських конференцій. Опубліковані матеріали в достатній мірі відображають основні положення і висновки дисертації.

Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

Дисертаційна робота є значним кроком в створенні основних теоретичних положень з інверсії атома нітрогену в похідних амінів та імінів, встановлює особливості електронної будови молекул і взаємного впливу атомів в них. Результати роботи сприяють кращому розумінню механізмів реакцій похідних амінів та імінів, оптимізації реакцій нуклеофільного заміщення, так як встановлюють залежність енергій ВЕП атомів нітрогену від замісників біля них, тобто, дозволяють оцінити відносну нуклеофільність і, відповідно, реакційну здатність амінів та імінів в синтезах нітрогенвмісних органічних сполук.

Результати дисертаційної роботи впровадженні в навчальний процес кафедр фармації та технології органічних речовин і біотехнології ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія та 162 – біотехнології та біоінженерія. Теоретичні та розрахункові результати використанні при викладанні лекційних курсів «Органічна хімія» та «Біохімія» в межах навчального навантаження кафедр.

Аналіз змісту дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (221 найменування) та 5 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 223 сторінки, з яких 32 таблиці, 15 рисунків та 5 додатків (23 сторінки), що містять 36 рисунків (18 сторінок).

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

Перший розділ присвячений аналізу літературних даних щодо інверсії атома нітрогену в амінах та імінах. Проведений аналіз експериментальних та

розрахункових даних з бар'єрів пірамідальної та площинної інверсії атома нітрогену показав, що незважаючи на велику кількість експериментальних і розрахункових даних з інверсії, систематичні дослідження взаємозв'язків між структурою нітрогенвмісних сполук, їх електронною будовою і бар'єрами інверсії не проводились; відсутній аналіз впливу замісників біля атома нітрогену і пов'язаних з ними електронних ефектів та внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії, розрізненість даних не дозволяє виокремити їх відносний внесок в енергетичні параметри атомів нітрогену. В цілому літературний огляд розкриває основні наукові проблеми та завдання, вирішенню яких присвячена дисертаційна робота.

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

Третій розділ дисертації присвячено дослідженню електронної будови та бар'єрів інверсії в похідних амоніаку. Проаналізовано взаємозв'язок між величинами бар'єрів інверсії та електроноакцепторними властивостями замісників біля атома нітрогену, структурними, електронними, енергетичними параметрами амінів та основними внутрішньомолекулярними взаємодіями. Показана неможливість загального аналізу величин бар'єрів інверсії амінів, що містять біля атома нітрогену елементи різних періодів, базуючись лише на значеннях електронегативності замісників. Встановлено, що якщо α -атоми замісників біля атома нітрогену є елементами одного періоду, бар'єри інверсії зростають із збільшенням електроноакцепторності замісників, заселеності вільних електронних пар (ВЕР) атомів нітрогену, різниці енергій ВЕР між перехідними і основними станами інверсії, зменшенням конформаційних енергій замісників, сум валентних кутів біля атомів нітрогену, негативних зарядів на них та енергій ВЕР атомів нітрогену. Показано, що пірамідальність атома нітрогену зростає зі збільшенням

електронегативності замісників, зменшенням негативних зарядів на атомі нітрогену, збільшенням s-характеру та електронних заселеностей ВЕП, зі зменшенням позитивних зарядів замісників та енергій ВЕП атомів нітрогену. Встановлено взаємозв'язок між електронними та енергетичними параметрами і вплив внутрішньомолекулярних взаємодій на структурні, електронні та енергетичні параметри амінів. Показано, що взаємодії ВЕП атомів нітрогену з орбіталями Рідберга гетероатомів при ньому (в тому числі взаємодій $nN \rightarrow 3dS$) заперечують їх суттєвий внесок в зменшення бар'єрів інверсії. Розглянуто вплив на останні відштовхувальних внутрішньомолекулярних взаємодій. Виявлено та пояснено аномально високі бар'єри інверсії для метил- та хлорамінів.

У **четвертому розділі** розглянуто вплив замісників різної природи біля атома нітрогену на бар'єри інверсії і електронні, енергетичні параметри та внутрішньомолекулярні взаємодії в N-похідних формальдімінів. Проведення кореляційного аналізу дозволило встановити взаємозв'язок між величинами бар'єрів інверсії та електронегативністю і σ_i -константами замісників, ступенем гібридизації та заселеністю вільної пари електронів атома нітрогену, валентного кута при ньому, зарядами на імінних атомах нітрогену і карбону та зарядами їх замісників, енергіями ВЕП атомів нітрогену, різницею енергій між основними і перехідними станами, енергіями внутрішньомолекулярних взаємодій. Встановлено взаємозв'язок енергетичних, електронних та структурних параметрів формальдімінів з χ - та σ_i -константами. Всі виявлені залежності в цілому співпадають зі знайденими для похідних амоніаку. Визначені внутрішньомолекулярні взаємодії, що мають основний та другорядний вплив на зміну бар'єру інверсії атома нітрогену. Знайдено, що домінуючий внесок на зміну зарядів імінних атомів карбону для елементів X замісників XH_n другого періоду має електронегативність замісників, а для елементів третього періоду – енергія внутрішньомолекулярних взаємодій. Пояснені причини щодо аномально високих бар'єрів інверсії в N-метил- та N-хлорпохідних формальдімінів. При дослідженні впливу замісників біля атома нітрогену на величини бар'єрів

інверсії показана неможливість спільного розгляду впливу замісників, в яких біля атома нітрогену знаходяться елементи різних періодів.

Висновки включають 10 положень і, в цілому, відображають усі аспекти дисертаційної роботи.

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

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

1. На першому етапі дослідження доцільно було б проаналізувати коректність використання наближень, за якими проводились всі розрахунки в дисертації, порівнявши їх для ключових сполук з результатами, отриманими з використанням пост-Хартрі-Фоківських методів MP2 та CCSD.

2. В літературному огляді проведений детальний кореляційний аналіз експериментальних значень бар'єрів інверсії, перш за все, для симетрично С-заміщених N-похідних азиридинів і зроблені достатньо обґрунтовані висновки, але ці дані не були опубліковані.

3. Дисертант використовує для всіх вихідних молекул та продуктів топомеризації термін «основний стан», котрий, як правило, використовується для визначення характеру розміщення електронів в молекулі (в цьому контексті основним є стан, в якому електрони розміщені таким чином, щоб енергія молекули була мінімальна), а не для визначення чому відповідає дана структура на поверхні потенційної енергії – мінімуму чи перехідному стану.

4. Автор не розглядав вплив замісників біля атома нітрогену на зміну деяких геометричних параметрів досліджених сполук, таких як довжин зв'язків N-H в похідних амоніаку та =C-H в похідних формальдімінів. В той же час, для них доцільно було б навести дані мікрохвильової спектроскопії для порівняння розрахованих геометричних параметрів з експериментальними.

5. Метод NBO надає можливість аналізу заселеностей різних резонансних структур. В цьому зв'язку було б доречним проаналізувати

заселеність в похідних формальдімінів резонансних структур з розділенням зарядів, що відображають внесок обертальних складових в процес інверсії імінів.

6. При проведенні кореляцій між величинами бар'єрів інверсії і іншими параметрами автор не завжди надає чіткі пояснення причин випадіння даних для окремих молекул.

7. Автор у висновках в пункті 6 помилково зауважує, що “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)”, так як взаємодія $nN \rightarrow \pi_{C=N}^*$ є неможливою.

8. На сторінці 112 вказано, “s-характер ВЕП підвищується...зі зменшенням донорно-акцепторних взаємодій... $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, що приводять до збільшення s-характеру ВЕП атома нітрогену”, тоді як зазначена взаємодія, навпаки, повинна приводити до зменшення s-характеру ВЕП.

9. В тексті дисертаційної роботи наявні стилістичні, орфографічні та друкарські помилки. Зокрема, в таблиці 3.5 (стор. 78) є позначення ^{a)}, але під таблицею примітка відсутня, зустрічається невірне використання сполучників як та що, слів у родовому відмінку і т.д.

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

Висновок

Дисертація Чертихіної Ю.А. є завершеною науковою працею, в якій отримані нові результати взаємозв'язку бар'єрів інверсії амінів та імінів з електронними та внутрішньомолекулярними взаємодіями, що в цілому є важливим для розвитку структурної теорії органічної хімії.

З урахуванням вищевикладеного, вважаю, що дисертаційна робота на тему «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:

Проректор з наукової роботи
Дніпровського національного університету
імені Олеся Гончара,
доктор хімічних наук, професор,
Заслужений діяч науки і техніки України



С. І. Оковитий

Вчений секретар



Т. В. Ходанен

*Відрук надійшов до секретаря
Дп.р.р. 078.005 від 04.2021р
секретаря
Гурман (Гурманів К.С.)*

