

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Бородиной Татьяны Николаевны
«Стэкинг взаимодействия в новых производных сульфонамидов,
их металлокомплексах и координационных полимерах», представленной
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям
02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Как следует из автореферата диссертационная работа Татьяны Николаевны Бородиной посвящена исследованию слабых внутри- и межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий в арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-*b*]тиазола, тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина, а также металлокомплексах и координационных полимерах на их основе. Все соединения были синтезированы в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и полностью охарактеризованы различными методами, включая метод рентгеноструктурного анализа. Автором установлена структура десяти новых производных сульфонамидов, трех координационных полимеров и двух металлокомплексов на их основе. В результате анализа кристаллических структур соединений выявлено, что наряду с «открытыми» системами, где заместители пространственно расположены так, что удалены друг от друга, существуют «закрытые» системы, обусловленные, по мнению автора, эффективным внутримолекулярным π -стэкингом и компактным расположением фрагментов. Экспериментально доказано, что ароматический заместитель участвует в π -стэкинге только в том случае, когда находится в положении 2 гетероциклического остова производных сульфонамидов. Показано, что природа заместителя не являются единственным определяющим фактором, влияющим на π -стэкинг-взаимодействие; необходимо учитывать ориентацию заместителя, а также его межмолекулярные контакты. Установлено, что только в металлокомплексных соединениях и координационном полимере [*N*-(2-фенил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол-3-ил)бензолсульфонамидато- k^2N,O]натрия наряду с внутримолекулярным π -стэкингом, реализуется межмолекулярный π -стэкинг. Впервые для данного класса соединений теоретическими методами оценены энергии тетрельного, халькогенового, пниктогенового взаимодействий и t -стэкинга на основании величины плотности потенциальной энергии в связевых критических точках (3, -1).

В методическом плане диссертационная работа Татьяны Николаевны Бородиной ценна как пример исследования высокого класса в области рентгеноструктурного анализа, выполненное с привлечением современных квантово-химических методов расчета (DFT) и топологического анализа DORI. Полученные теоретические и экспериментальные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы.

Тем не менее, поскольку ядром диссертационной работы служит обсуждение и анализ внутри- и межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий ароматических систем, то хотелось бы услышать мнение автора по ряду следующих вопросов. Действительно, в литературе при описании кристаллических структур производных аренов и гетаренов, в супрамолекулярной химии часто используются термины π -стэкинг и π - π взаимодействие, с помощью которых стремятся выделить энергетически выгодные взаимодействия между ароматическими π -облаками. Однако, по мнению ряда авторов (C.R. Martinez, B.L. Iverson *Chem. Sci.*, 2012, 3, 2191, а также приведенные в данной работе соответствующие ссылки) термины π -стэкинг и π - π взаимодействие требуют осторожного применения и только в случае поликонденсированных ароматических систем. В большинстве же случаев параллельное (или почти параллельное) со сдвигом или перпендикулярное расположение ароматических циклов в твердых фазах обусловлено электростатическим взаимодействием поляризованных π -систем (F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annunziata, M. Cinquini and J. Siegel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1019; C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5525). Каково отношение автора диссертационной работы к модели Hunter и Sanders взаимодействия поляризованных π -систем? Какую модель (π - π стэкинг или стэкинг поляризованных π -систем) и почему следует использовать при исследовании обсуждаемых в работе производных сульфонамидов и их металлокомплексов? Каково влияние на особенности стэкинга сульфонамидов и их металлокомплексов оказывает прямое электростатическое взаимодействие поляризованных атомов?

Автореферат не лишен опечаток и неудачных выражений; например, на стр.5, в заголовке «перспективные лигандов», вместо «перспективных лигандов»; в таблице 1.1 (стр.9) в качестве разделителя целой и дробной части числа (Δd) используется то «точка», то «запятая» и др.

Отмеченные недостатки автореферата и заданный вопросы дискуссионного характера не влияют сколько-нибудь серьезно на общую положительную оценку работы. Подход автора к выбору соединений, планированию эксперимента, характеризует его как сложившегося исследователя, способного использовать современные теоретические и экспериментальные методы. Полученные результаты достоверны, выводы обоснованы, результаты опубликованы, в том числе в высокорейтинговых журналах, и хорошо апробированы на конференциях различного уровня, поэтому работа в целом отвечает всем требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в разделе II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации, Бородина Татьяна Николаевна, заслуживает присвоения ученой

степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

06 мая 2020 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
(НИОХ СО РАН)

Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д.9

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru / 8(383) 330-91-71

Подлинность подписи д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
ученый секретарь НИОХ СО РАН,

к.х.н.



Бредихин Роман Андреевич