

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН

д.х.н.

Иванов А.В.

"16" марта 2020 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
о диссертационной работе Бородиной Татьяны Николаевны, представленной
на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальностям
02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа "Стэкинг-взаимодействия в новых производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах" выполнена в лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В период выполнения диссертации соискатель Бородина Татьяна Николаевна работала в должности младшего научного сотрудника в лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. В 2018 году была прикреплена к ФГБУН Иркутскому институту химии им. А.Е. Фаворского СО РАН для подготовки диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

В 2007 г. окончила химический факультет, ГОУ ВПО "Иркутский государственный университет" по специальности "Химия".

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2020 г. ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Смирнов Владимир Ильич, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ВЫПИСКА

из протокола № 177 от 12 марта 2020 г. объединенного заседания специализированных секций "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" и "Физическая химия" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 57 членов (д.х.н. – 15, к.х.н. – 42) специализированных секций "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" и "Физическая химия" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе м.н.с. Бородиной Татьяны Николаевны "Стэкинг-взаимодействия в новых производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах".

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: д.х.н., профессор Шаинян Б.А.; д.х.н., профессор Афонин А.В.; д.х.н., профессор Кривдин Л.Б.; д.х.н. Белоголова Е.Ф.; к.х.н. Кондрашов Е.В.; к.х.н. Арбузова С.Н.; к.х.н. Лобанова Н.А.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н., профессор Афонин А.В. (лаборатория непредельных гетероатомных соединений, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН) и д.х.н., профессор Кривдин Л.Б. (лаборатория ядерного магнитного резонанса, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Д.х.н., профессор Шаинян Б.А.: Какова ценность расчетов без оптимизации геометрии? Может ли рассматриваемое в работе π - π -взаимодействие определяться эффектами упаковки? Что такое тетрельные, халькогеновые и пниктогеновые взаимодействия? Почему для молекул "открытого типа" наблюдается отсутствие π -стэкинга? От чего зависит конформация сульфонамидной группы?

Д.х.н., профессор Афонин А.В.: DORI-анализ – геометрическая характеристика или топологическая? На что Вы опираетесь при обсуждении результатов в первую очередь, на топологические или геометрические характеристики? Не считаете ли Вы, что специфика π - π -взаимодействий зависит от эффекта кристаллической решетки?

Д.х.н., профессор Кривдин Л.Б.: Каковы геометрические характеристики для t -стэкинг-взаимодействий?

Д.х.н. Белоголова Е.Ф.: Может ли π - π -взаимодействие носить дисперсионный характер? Сравнивали ли Вы оценку энергии π - π -взаимодействия с другими данными или это было сделано впервые? Вы использовали метод B3LYP и уравнение Эспинозы, не пробовали другие методы для расчета и другие уравнения для оценки энергии?

К.х.н. Кондрашов Е.В.: Какова движущая сила образования π - π -взаимодействий? Можно ли сказать, что характер взаимодействия донорно-акцепторный? Конфигурация атома азота при сульфонамидной группе плоская или тригональная? Все данные по π -стэкингу получены для кристаллов, сохранятся ли подобные взаимодействия в растворах?

К.х.н. Лобанова Н.А.: Какая часть Вашей работы относится к органической химии?

К.х.н. Арбузова С.Н.: Насколько полно отражены результаты в публикациях? Почему одно из соединений представлено только одним энантиомером, при том, что остальные 14 соединений являются рацематами?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

Д.х.н., профессор Кривдин Л.Б.: Автору предлагается обдумать более упрощенный способ нумерации соединений. Можно ли осветить в работе более подробное изучение энантиомерии представленных соединений?

Д.х.н., профессор Афонин А.В.: Автор в докладе оставил без внимания огромную работу по оценке кристаллической архитектуры соединений. Хотелось бы эту работу увидеть на слайдах к защите.

Д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б.: Предлагается усилить значимость выбранных для исследований соединений акцентом на имидазотиазольные фрагменты, добавить схемы синтезов полученных соединений на слайды, чтобы подчеркнуть органическую составляющую работы.

По итогам обсуждения диссертации "Стэкинг-взаимодействия в новых производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах" принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Актуальность работы. Представление о валентной связи является основой для теории химического строения вещества. Очевидно, что с помощью только валентных связей невозможно описать все многообразие существующих внутримолекулярных взаимодействий. Помимо химических связей с энергией, в среднем колеблющейся от 10 до 200 ккал/мол, существуют энергетически более слабые внутримолекулярные взаимодействия, такие как: водородные связи, π - и t -стэкинг - идентифицировать которые обычными спектральными методами анализа сложно, а порой и невозможно, и которые требуют дополнительных специальных исследований в каждом отдельном случае.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) дает информацию, как о молекулярной структуре отдельной молекулы, так и о кристалле в целом. Эта информация полезна и для практических целей (пополнение информацией кристаллографической базы данных), и для построения теоретических моделей (например, программа USPEX Артема Оганова). С точки зрения строения кристаллической структуры соединений, содержащих ароматические и полиароматические фрагменты, основополагающими являются невалентные внутри- и межмолекулярные стэкинг-взаимодействия, которые являются специальным случаем Ван-дер-Ваальсовых контактов и, несомненно, представляют интерес для прогнозирования свойств молекул и кристаллов. Известно, насколько важную роль для свойств органических молекул имеют внутримолекулярные π - π -взаимодействия, но экспериментальное изучение таких взаимодействий сталкивается с объективными трудностями, а теоретические исследования в большинстве не опираются на экспериментальные критерии.

Соединения сульфонамидного ряда представляют огромную значимость для современной медицины. На основе производных сульфонамидов созданы различные препараты: противодиабетические и противомикробные, диуретики и антikonвульсанты, противомигреневые и анальгетики, противоопухолевые

агенты, ингибиторы ВИЧ и ферментов. Изучение структурных и конформационных особенностей сульфонамидной группы имеет ключевое значение для понимания и прогнозирования свойств производных сульфонамидов. С этим связано появление публикаций, в которых сообщается о структурных особенностях соединений, содержащих сульфонамидную группу. Несмотря на имеющийся большой задел по производным сульфонамидов, практически нет исследований внутримолекулярных π - π -взаимодействий данного класса соединений, которые требуют дальнейшего изучения.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планом НИОКТР ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: «Исследование особенностей строения и физико-химических свойств новых целевых гетероатомных и элементоорганических соединений на молекулярном и супрамолекулярном уровнях методами спектроскопии и квантовой химии», номер государственной регистрации AAAA-A1611611210009-5.

Цель работы: исследование слабых внутри- и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в новых перспективных лигандах – представителях 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.

Для достижения поставленной цели определены следующие **задачи**: исследование методом PCA особенностей пространственного строения новых лигандов сульфонамидового ряда, их металлокомплексов и координационных полимеров; выявление особенностей внутримолекулярных взаимодействий на основе данных PCA и QTAIM-анализа; теоретическое исследование стереоэлектронного строения с опорой на распределение электронной плотности в PCA эксперименте; оценка энергии стэкинг-взаимодействий.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые методом PCA установлена структура десяти новых производных сульфонамидов, трех координационных полимеров и двух металлокомплексов на их основе. Объём структурной информации, полученный в работе, дополнил международный Кэмбриджский Кристаллографический Центр Данных (CCDC).

Впервые установлено, что наряду с «открытыми» системами, где заместители пространственно расположены так, что удалены друг от друга, существуют «закрытые» системы, обусловленные 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 донорно-акцепторные свойства заместителя не являются единственным определяющим фактором, влияющим на π -стэкинг-взаимодействие. Необходимо учитывать объем, 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- κ^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).

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Полученные Бородиной Т. Н. теоретические и экспериментальные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне с привлечением метода рентгеноструктурного анализа, современных квантово-химических методов расчета (DFT) и топологического анализа DORI.

Личный вклад автора. Автором выполнена вся экспериментальная работа, проведены квантово-химические расчеты. Автор самостоятельно осуществлял планирование, организацию и интерпретацию экспериментов, принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов, оформлении статей и тезисов докладов, диссертации, автореферата и формулировки выводов.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в ведущих отечественных и международных журналах, а также представлено 4 доклада на международных и всероссийских конференциях.

Результаты работы опубликованы в журналах: Arkivoc, ЖOpX, Chemistry Select.

Фрагменты работы представлены на: Международной объединенной конференции по органической химии «Байкальские чтения – 2017» (г. Иркутск, 2017); Всероссийской молодёжной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии – 2018» (пос. Шерегеш, 2018); школе-конференции молодых учёных с международным участием «VI Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» (г. Иркутск, 2020).

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертационная работа отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертационная работа Бородиной Т.Н., представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, соответствует специальностям 02.00.03 – органическая химия (химические науки) и 02.00.04 – физическая химия (химические науки). Она является научно-квалификационной работой, в которой проведено экспериментальное и теоретическое изучение распределения электронной плотности в новых производных арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-*b*]тиазола, имидазо[3,2-*a*]бензимидазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина, металлокомплексах и

координационных полимерах на их основе, методами РСА и квантовой химии, что имеет существенное значение для органической химии и физической химии.

Диссертационная работа "Стэкинг-взаимодействия в новых производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах" Бородиной Татьяны Николаевны рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия в диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на объединенном заседании специализированных секций "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" и "Физическая химия" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Результаты голосования: "за" – 57, "против" – нет, "воздержалось" – нет (протокол № 177 от 12 марта 2020 г.).

Заместитель председателя специализированной секции
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"
Учёного совета Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского
СО РАН д.х.н., профессор, заведующий лабораторией
элементоорганических соединений ФГБУН ИрИХ СО РАН

 Шайнян Б.А.

Секретарь специализированной секции
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории
непредельных гетероатомных соединений
ФГБУН ИрИХ СО РАН

 Никитина Л.П.

Секретарь специализированной секции
"Физическая химия"
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории
структурных исследований
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Вашченко А.В.