

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15 сентября 2020 г. № 14

О присуждении **Бородиной Татьяне Николаевне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Стэкинг-взаимодействия в новых производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах» по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия принята к защите 24 марта 2020 г., протокол № 5 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Бородина Татьяна Николаевна, 1985 года рождения, в 2007 г. окончила химический факультет ГОУ ВПО "Иркутский государственный университет" по специальности "Химия".

С 2006 г. по сегодняшний день работает в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, в настоящее время в должности младшего научного сотрудника. 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 без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре. Справка о сдаче кандидатских экзаменов (включая экзамены по органической химии - 02.00.03 и физической химии – 02.00.04) выдана ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Смирнов Владимир Ильич, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, заведующий лабораторией структурных исследований.

Официальные оппоненты:

1. Романенко Галина Владиславовна, доктор химических наук, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, лаборатория многоспиновых координационных соединений, главный научный сотрудник;
2. Кобычев Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии, профессор,
дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН в своем положительном заключении, подписанном Багрянской Ириной Юрьевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН, указала, что актуальность работы заключается в том, что надежное

предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. В работе, посвященной исследованию слабых невалентных взаимодействий, сделан очередной кристаллохимический шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры производных сульфонамидов, представляющих практическую значимость в плане разработки медикаментозных препаратов. Проведена большая кропотливая работа с использованием современных методов и программ (РСА, DFT, топологический анализ DORI, метод Р. Бейдера «Атомы в молекулах»), в результате чего достоверность выполненных исследований не вызывает сомнения.

Замечания и вопросы по диссертации касаются использования определенной системы радиусов Ван-дер-Ваальса, распределений электронной плотности, полученных на основании прецизионных измерений РСА, структурообразующих контактов Н-Н, Н-центроид и связи $K^+ \cdots K^+$, корректного использования терминологии и особенностей перевода.

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью и удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 №842, а ее автор, Бородина Татьяна Николаевна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 37 опубликованных работ, 7 по теме диссертации; 3 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях (1 статья в журнале «Arkivoc» 13 стр.; 1 статья в журнале «Журнал органической химии» 6 стр.; 1 статья в журнале «ChemistrySelect» 5 стр.

Вклад автора в эти работы заключается в планировании, выполнении и анализе экспериментов, участии в интерпретации рентгеноструктурных, спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты.

Публикации посвящены синтезу, доказательству молекулярных структур и исследованию стэкинг-взаимодействий в новых производных сульфонамидов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Serykh V.Yu., Kaliev A.R., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with N-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylamino-substituted imidazo[2,1-b]thiazoles and thiazolo[3,2-a]benzimidazoles. // Arkivoc. – 2018. – Part III. – P. 62-75.
2. Никонова В.С., Калиев А.Р., Бородина Т.Н., Смирнов В.И., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Синтез, структура и химические превращения 2-хлорпропенилсульфононов // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – № 12. – С. 1926–1932.
3. Serykh V.Yu., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. New Approach to the Synthesis of 2-Sulfonylamino-substituted Imidazo[1,2-a]pyridines via the Cascade Reaction of N-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) sulfonamides with 2-Aminopyridines // ChemistrySelect. – 2019. – Т. 4. – P. 13485-13489.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Василевского С.Ф. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); д.х.н. Третьякова Е.В. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); к.х.н. Постникова П.С. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет); к.г.-м.н. Каневой Е.В. (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН); к.ф.-м.н. Молокеева М.С. (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН); к.х.н., доцента Ельцова О.С. (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.И. Ельцина).

В отзывах отмечается, что работа является примером исследования высокого класса, достоинством которого является продуктивное сочетание экспериментальных (РСА) и теоретических (современные квантово-химические расчетные методы DFT и топологический анализ DORI) методов изучения новых производных сульфонамидов, их металлокомплексов и координационных полимеров, что позволяет сделать вывод о достоверности полученных результатов и научной обоснованности выводов. В результате исследования установлена взаимосвязь конформационного строения сульфонамидов с природой невалентных внутримолекулярных взаимодействий и оценена энергия этих взаимодействий. Диссертационная работа имеет важное значение для развития смежных областей органической и физической химии и расширяет представления о природе неклассических слабых связей в органических молекулах.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся использования модели поляризованных систем при описании внутри- и межмолекулярных π -стэкинг-взаимодействий, наличия только двух критических связевых точек между взаимодействующими ароматическими циклами, обозначения водородной связи при описании супрамолекулярных фрагментов, использования ЯМР спектроскопии для изучения конформационных изменений структур молекул и наблюдения пространственных Н-Н взаимодействий, проведения топологического анализа водородных и других связей при помощи программы ToposPro.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической и физической химии, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области рентгеноструктурного анализа молекулярных и супрамолекулярных структур, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- доказаны молекулярные и кристаллические структуры новых производных арилсульфониламинозамещенных имидазо[2,1-*b*]тиазола, тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина, их металлокомплексов и координационных полимеров с применением рентгеноструктурного анализа и топологического анализа электронной плотности;

- установлены структурные фрагменты, определяющие стэкинг-взаимодействие в супрамолекулярных упаковках металлокомплекса бис-[4-хлор-*N*-(3,6-дифенилимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-2-ил)бензолсульфонамида] хлорида меди (II), продемонстрирована способность сульфонамидов формировать дополнительные π -сэндвичи;
- изучены внутримолекулярные невалентные взаимодействия в производных сульфонамидов, их металлокомплексах и координационных полимерах, установлены вид и закономерности формирования этих взаимодействий;
- на примере координационного полимера [*N*-(2-фенил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол-3-ил)бензолсульфонамидата- $\kappa^2 N, O$] натрия показана способность сульфонамидов образовывать молекулярные структуры, сформированные только ароматическими циклами, структурообразующим элементом которых являются π - и t -стэкинг-взаимодействия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- представлен анализ электронной плотности, связевых путей и критических точек, соответствующих невалентным взаимодействиям;
- проведена оценка энергии невалентных внутримолекулярных взаимодействий: π - и t -стэкинга, тетрельного, халькогенового, пниктогенового;
- установлена возможность одного и того же атома углерода одновременно участвовать в тетрельном и в пниктогеновом взаимодействии, при этом отмечено, что энергия тетрельного взаимодействия увеличивается;
- доказано межлигандное стэкинг-взаимодействие в комплексе бис-[4-хлор-*N*-(3,6-дифенилимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-2-ил)бензолсульфонамида] хлорида меди (II), определяющее стерические, электронные параметры комплексов и их молекулярную и супрамолекулярную структуры.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- установлено наличие невалентных взаимодействий (π - и t -стэкинг, тетрельные, халькогеновые и пниктогеновые), определяющих конформацию соответствующих производных арилсульфониламинозамещенных имидазо[2,1-*b*]тиазола, тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола и имидазо[1,2-*a*]пиридина, что необходимо учитывать при разработке лекарственных препаратов на основе сульфонамидов;
- показана перспективность использования арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-*b*]тиазола и тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола в качестве лигандов для формирования координационных полимеров и металлокомплексов;
- выявлены особенности молекулярной и кристаллической структуры координационного полимера - [*N*-(2-фенил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол-3-ил)бензолсульфонамидата- $\kappa^2 N, O$] натрия, позволяющие предложить его в качестве компонента элементов молекулярной электроники.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;
- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с полученными экспериментальными и известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта исследований в области комплексного экспериментально-теоретического изучения внутримолекулярных и межмолекулярных невалентных взаимодействий;
- для доказательства строения соединений и исследования стэкинг-взаимодействия использованы современные экспериментальные (рентгеноструктурный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия) и квантово-химические теоретические методы.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех рентгеноструктурных исследований и теоретических расчетов; непосредственном участии в планировании синтетических работ; обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов; подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Бородиной Т.Н. отвечает п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи определения и анализа проявлений невалентных взаимодействий в ряду новых соединений сульфонамидов, что вносит существенный вклад в развитие смежных областей органической и физической химии. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия (химические науки) в областях исследований: п. 4 «Развитие теории химического строения органических соединений», п. 7 «Выявление закономерностей типа структура – свойство» и п. 10 «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений» и 02.00.04 – физическая химия (химические науки) в областях исследований: п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ».

На заседании 15 сентября 2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Бородиной Т.Н. ученую степень кандидата химических наук. Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 15 членов совета, дистанционно – 10).

При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 3 доктора наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, участвовавших в заседании, из 31 человек, входящих в состав совета при разовой защите, проголосовали: за – 25, против – нет, не участвовавших в голосовании – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доцент



 Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

 Арбузова Светлана Николаевна

17.09.2020