

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, професора Коваленка Сергія Миколайовича на дисертаційну роботу **Коновалової Ірини Сергіївни** на тему **“Особливості молекулярної та кристалічної будови діамінопохідних ароматичних та гетероароматичних сполук”**, представлену до офіційного захисту в спеціалізовану Вчену раду Д 64.051.14 на здобуття наукового ступеня кандидата фармацевтичних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія (хімічні науки)

Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки. В дисертаційній роботі Коновалової І.С. представлено комплексне дослідження факторів, що впливають на геометричні параметри аміногруп, які є замісниками в ароматичних та гетероароматичних циклах. Актуальність роботи зумовлена популярністю об'єктів дослідження, які широко використовуються в органічному синтезі та знайшли різноманітне прикладне застосування. Це зумовлює необхідність з'ясування особливостей їх молекулярної та кристалічної будови. Крім того, така інформація важлива для створення теоретичних основ для прогнозування властивостей матеріалів, розроблених на основі діамінопохідних ароматичних та гетероароматичних сполук.

Робота ґрунтується на поєднанні еспериментальних даних з розподілу електронної густини в кристалах та даних квантово-хімічних розрахунків і являє собою перше систематичне структурне дослідження аміноазолів та амінобензенів. Поєднання експерименту та квантово-хімічних розрахунків дало можливість максимально всебічно вивчити предмет дослідження.

Робота є частиною планових досліджень, проведених у відділі рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О.В.Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, в рамках наступних тем: Міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0107U000490); Некласичні міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0110U000624); Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411); Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які викладені у дисертаційній роботі. Достовірність та обґрунтованість викладених наукових положень не викликає сумніву. У роботі використані найсучасніші методи аналізу, такі як прецизійні рентгендіфракційні

дослідження та квантово-хімічні розрахунки *ab initio*. Достовірність і обґрунтованість результатів підтверджується також тим, що статті за темою дисертації пройшли міжнародне рецензування і опубліковані в фахових журналах з високим рівнем, про що свідчить їх імпаکت-фактор.

Матеріали дисертації викладено послідовно, сформульовані загальні висновки та висновки за розділами дисертації логічно витікають із розділів дисертації, викладені змістовно та лаконічно. Поставлені завдання дисертаційної роботи для досягнення мети виконані повною мірою. Різні методи дослідження вдало доповнюють друг друга, що дозволяє досягти мети роботи.

Наукова новизна одержаних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів в першу чергу зумовлена систематичністю і комплексним характером проведених досліджень. Незважаючи на те, що об'єкти дослідження є давно відомими сполуками, для яких, здавалось, важко знайти щось нове, автор роботи висвітлила їх дещо з іншого боку і показала їх особливості. Якоюсь мірою наукова новизна роботи визначається тими питаннями, які виникають після ознайомлення з нею і стають стартом для подальших досліджень. Наприклад, прецизійні рентгеноструктурні дослідження діаміотриазолів виявили незвичний характер гомополярних зв'язків N-N, що визиває питання про те, як це впливає на реакційну здатність. Вивчення впливу поляризуючого оточення і міжмолекулярних взаємодій на ступінь спряження між неподіленою парою Нітрогену і π -системою створює підґрунтя для пояснення різної основності аміноароматичних сполук в різних розчинниках. Дослідження особливостей будови поліморфних модифікацій 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу стало початком розвитку нового наукового напрямку, пов'язаного з підходами до аналізу кристалічної будови органічних сполук. Виокремлення нового типу водневого зв'язку – змішаного X-N...N'/X-N... π ' не потребує коментарів, адже значно поглиблює наші знання про природу такої взаємодії. Дещо неочікуваним виглядає перехід від аміноазолів до амінобензенів. Проте така зміна об'єктів дослідження цілком виправдана з точки зору досягнення мети дисертаційної роботи. Для амінобензенів та їх похідних встановлено вплив природи замісника і його положення у циклі на геометричні характеристики аміногрупи. Крім того, дослідження здатності аміногрупи виступати акцептором протону в присутності класичної ароматичної системи значно розширює знання, необхідні для розвитку найсучаснішої області матеріалознавства – інженерії кристалів.

Наукова новизна підтверджена високорейтинговими публікаціями та доповідями на конференціях міжнародного рівня.

Теоретичне і практичне значення одержаних результатів.

Отримані дані значно розширюють знання про природу спряження між неподіленою електронною парою Нітрогена аміногрупи та ароматичною системою азолів та бензенів, вплив на нього поляризуючого оточення,

внутрішньо- й міжмолекулярних взаємодій, природи і положення замісників в діамінобензенах. Визначені особливості будови поліморфних модифікацій і ролі водневих зв'язків Х-Н...N' у формуванні кристалічної структури можуть бути використані для розвитку принципів кристалічної інженерії та передбачення структури. Отримані дані можуть використовуватися в учбовому процесі в рамках викладання курсу теоретичних основ органічної хімії.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За матеріалами дисертації опубліковано 6 наукових робіт, з них 6 наукових статей у фахових закордонних виданнях (6 індексується у наукометричній базі SCOPUS), 8 тез доповідей. Публікації повною мірою відображають результати дисертаційного дослідження.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому. Дисертаційна робота викладена на 199 сторінках машинописного тексту, обсяг основного тексту 199 сторінок, складається зі вступу, 5 розділів експериментальних досліджень, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатка. Робота ілюстрована 32 таблицями та 55 рисунками. Список використаних джерел містить 269 найменувань.

Робота Коновалової І.С. добре ілюстрована. Автореферат за своєю структурою та змістом відповідає дисертаційній роботі.

У **першому розділі** представлено огляд літературних даних, що містять відомості про молекулярну і кристалічну структуру аміноазолів та амінобензенів. Використані джерела критично проаналізовані і ретельно систематизовані.

Другий розділ містить експериментальні дані рентгendifракційних досліджень і опис методів розрахунку, використаних для аналізу внутрішньо- й міжмолекулярних взаємодій.

У **третьому розділі** представлені результати досліджень молекулярної структури 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його метильної похідної експериментальними і теоретичними методами. Виявлено особливості розподілу електронної густини, що свідчать про ступінь спряження між неподіленою електронною парою Нітрогену аміногрупи та ароматичною системою триазолу. Всебічно досліджені внутрішньомолекулярні електронні ефекти, які впливають на спряження.

Четвертий розділ присвячений дослідженню міжмолекулярних взаємодій в кристалах 3,4-діаміно-1,2,4-триазолу та його метильної похідної. Вивчено вплив поляризуючого оточення та вплив міжмолекулярних взаємодій на характеристики аміногрупи.

У **п'ятому розділі** розглядаються результати дослідження молекулярної та кристалічної структури діамінобензенів і їх похідних, як модельних молекул, на яких вивчали вплив природи і положення замісника на характеристики

аміногрупи. Крім того, в цьому розділі системно досліджено здатність аміногрупи проявляти властивості протонакцептора у формування міжмолекулярного водневого зв'язку.

Вважаю, що завдання, поставлені у дисертаційній роботі Коновалової І.С., реалізовані повною мірою та на належному рівні.

Загальна оцінка роботи є *позитивною*.

Проте, незважаючи на високий рівень дисертаційної роботи Коновалової І.С., вважаю за необхідне висловити *ряд зауважень та побажань*:

1. Дещо неочікувані дані про збіднення електронної густини на гомополярних зв'язках N-N (як ендо- так і екзоциклічних) скоріше ставлять питання до синтетиків стосовно хімічних властивостей цих зв'язків.

2. Порівняння експериментальних даних розподілу електронної густини та аналізу хвильової функції, записаної квантово-хімічними методами, визивають сумніви щодо придатності теорії Бейдера до аналізу модельованих систем.

3. Чи доцільним є введення класифікації нового виду водневого зв'язку – змішаного X-H...N/X-H...π?

4. Яку інформацію можна отримати з прецизійних рентгеноструктурних експериментів у повсякденній синтетичній практиці?

5. Чим зумовлений вибір амінобензенів як об'єктів дослідження?

6. Є деякі друкарські помилки.

Наведені зауваження не є суттєвими для загальної позитивної оцінки рецензованої роботи, її наукової значимості та практичної цінності. Вважаю, що опубліковані результати достатньо повно відображають зміст дисертаційної роботи. Дисертація оформлена згідно діючих вимог, а зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження у практиці.

Вважаю доцільним використання отриманих результатів в курсі теоретичних основ органічної хімії та в області, пов'язаної з розвитком інженерії кристалів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення «Порядку присудження наукових ступенів». Зазначені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки рецензованої роботи, тому слід зробити висновок, що за всіма зазначеними параметрами дисертаційна робота Коновалової Ірини Сергіївни “Особливості молекулярної та кристалічної будови діамінопохідних ароматичних та гетероароматичних сполук” є завершеною науковою працею, що повною мірою відповідає вимогам п. 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та

регламентуючим документам МОН України, а її автор, **Коновалова Ірина Сергіївна**, заслуговує на присудження вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент

Професор кафедри органічної хімії
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна,
доктор хімічних наук, професор



С. М. Коваленко

Підпис проф. С. М. Коваленка засвідчую:
Учений секретар Харківського
національного університету імені В. Н. Каразіна



Н.А. Вінникова