

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
ЕЛЬЦОВА ИЛЬИ ВЛАДИМИРОВИЧА
НА ДИССЕРТАЦИОННУЮ РАБОТУ
АЛЕКСАНДРОВОЙ НАДЕЖДЫ ВЛАДИМИРОВНЫ
«ИССЛЕДОВАНИЕ АЗИДО-ТЕТРАЗОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ
В РЯДУ ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИДОПИРИМИДИНОВ»,
ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ
НАУК
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1.4.4. «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Активное развитие различных областей науки и техники в последнее время требует все больше новых соединений и материалов. Перспективные OLED-материалы, биологически-активные соединения, полупроводниковые материалы, нанохимия, наночастицы и макромолекулы, приближающиеся к наноразмерам... Этот список современных активно развивающихся областей химии можно продолжать и продолжать. И во многих из этих направлений одно из значимых и важных мест занимает химия гетероциклических соединений. Ни современная фармакология, ни современная химия координационных соединений не могут обойтись без гетероциклов. Несмотря на то, что химии гетероциклических соединений уже более сотни лет, данный класс соединений по-прежнему умеет «раскрыть» себя с новой, порой совершенно неожиданной стороны. В связи с этим работа Александровой Надежды Владимировны, выполненная как раз в области азотсодержащих гетероциклических соединений, относится как раз к тому направлению, которое будет **актуально** всегда. Ее исследовательская работа направлена на исследование превращений внутри самих молекул азидопиримидинов, способных существовать в различных таутомерных формах. И если научиться управлять данным процессом, научиться добиваться доминирования какой-то одной конкретной формы, то тем самым мы откроем путь к селективному синтезу дальнейших производных, к молекулярному дизайну. Исследование Надежды Владимировны как раз направлено на исследование термодинамических и кинетических параметров процесса таутомерных превращений. В своей работе она не только смогла установить ключевые параметры химического равновесия, но и наглядно продемонстрировала примеры использования полученных знаний для изучения новых объектов и объяснения новых процессов. Возможно, результаты данной исследовательской работы и нельзя непосредственно применить в каком-то из действующих промышленных циклов, но обнаруженные структурные закономерности вполне могут найти свое применение в дальнейших научных изысканиях данной актуальной области синтетической химии. В связи со всем выше сказанным, ни **актуальность**, ни **научная**, ни **практическая значимость** проведенного исследования не вызывают никаких сомнений.

В своей работе для количественного и структурного анализа Надежда Владимировна использовала современные физико-химические методы. Интерпретация полученных результатов основывалась на хорошей научно-литературной базе с привлечением современных квантово-механических моделей. В некоторых случаях полученные Надеждой Владимировной структурные данные были в дальнейшем подтверждены и

альтернативными методами (рентгено-структурный анализ), что подтверждает корректность подхода к анализу спектральной информации. Результаты работы представлены в 5 публикациях в известном рецензируемом научном журнале, а также апробированы на 5 конференциях различного уровня. Как следствие, **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений, а интерпретация полученных данных и сделанные на их основе и выносимые на защиту **научные положения и выводы** логичны и в достаточной степени **обоснованы**.

Если говорить о самой работе в целом, то, в первую очередь, эта работа в области спектроскопии ЯМР. Работа соискателя заключалась в получении спектральной информации, в ее обработке и интерпретации. Синтетическая сторона данной работы была выполнена другими людьми, что снимает ряд возникающих по ходу чтения вопросов (см. далее). Работа построена очень четко, структурированно, логически выдержанно. Соискателем изучено порядка 20 соединений, относящихся к разным семействам азидопиримидинов: 2-азидо-, 4-азидопиримидины и 2-азидопиримидиноны. Во всех случаях проанализировано несколько соединений, минимально отличающихся друг от друга по структуре. Т.е. Надежда Владимировна подобрала объекты исследования таким образом, чтобы можно было построить спектрально-структурные корреляции с минимальными допущениями. Где-то, конечно, хотелось бы дополнить эти ряды изомерными объектами, но именно здесь и заключается основная проблема спектроскописта: он не всегда волен исследовать то, что хочет, а в определенной степени зависит от коллеги-синтетика. В дополнение к этому хотелось бы подчеркнуть еще один момент. Выше я уже упомянул, что было исследовано порядка 20 соединений. Но что значит «исследовано» в данном случае? Надежда Владимировна провела независимую паспортизацию изученных соединений. Где-то ее данные совпали с литературными, а где пришли в противоречие либо дополнили старую информацию. Какая-то информация была получена впервые. При этом идентификацию соединений она проводила не только на традиционных ядрах ^1H и ^{13}C , но и на ^{15}N , на ядре, достаточно «трудном» для регистрации. Таким образом, уже только эти результаты можно отнести к **научно-практическим достижениям** настоящей работы.

Но структурные исследования были только прелюдией к основной работе. Ключевой задачей было получение термодинамических и кинетических параметров азидотетразольной таутомерии. Следовательно, исследования проводились при разной температуре и в разных растворителях. Поэтому незначительное, казалось бы, число «20 соединений» скрывает под собой огромный объем работы, проведенной исследователем. А к **научно-практическим достижениям** добавляются еще и данные об энтропии, энтальпии, энергии активации и скорости реакции данного процесса.

Диссертация содержит 29 схем, 22 рисунка, 25 таблиц и изложена на 111 страницах, включая приложения (8 стр.). Список литературы содержит 107 ссылок на литературные источники и занимает 14 страниц. Структура диссертации соответствует классической компоновке: вначале идет введение, включающее в себя требуемые разделы об актуальности, цели, научной новизне работы и т.д. Всё в полном соответствии с требованиями, предъявляемыми к тексту диссертации. Затем следуют литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, представленные в трех главах, выводы, список литературы и приложения.

В литературном обзоре четко, сжато и хорошо структурированно на 25 страницах представлены имеющиеся на сегодняшний день данные по азидотетразольной изомерии в

ряду азидопиримидинов. Отдельным достоинством данного обзора является с одной стороны краткость представленной информации, а с другой стороны - ее полнота подачи. Автор смог четко, по существу, без лишней «воды» представить имеющиеся на сегодняшний день литературные данные, непосредственно относящиеся к той области химии азидопиримидинов, с которой связано и исследование настоящей работы. По итогу я мог бы порекомендовать Надежде Владимировне немного доработать данный материал, дополнить его собственными данными и представить в виде обзора для публикации в каком-нибудь научном журнале.

Экспериментальная часть включает в себя список ссылок на литературные методики синтеза различных азидопиримидинов, описание приборов и параметров измерения, методики расчета различных параметров. В целом, представленная в разделе информация достаточна для понимания того, в каких условиях были получены экспериментальные данные. Более детальная информация, включая численные значения для расчетов, вынесена в приложения, что, на мой взгляд, сделано грамотно и облегчает восприятие текста самой диссертации.

Традиционный раздел «Результаты и их обсуждения» в настоящей диссертации разбит на три главы. Причем первая глава поделена на несколько подразделов. Стоит отметить очень хорошую и четкую структурированность текста. Для каждого класса соединений вначале идет описание структурной части с пояснениями по интерпретации спектров: почему сделано именно такое отнесение сигналов и почему выбрана именно такая структура. Затем идет описание термодинамических исследований. Выводы делаются грамотно и логически обосновано. В целом описание и обсуждение результатов занимает 44 страницы.

Представленный Соискателем автореферат диссертации изложен на 22 страницах и соответствует основному тексту самой диссертации.

Резюмируя все вышеупомянутое, можно сказать, что представленная работа представляет собой хорошее, добротное, логически выверенное исследование. Все выносимые на защиту положения и выводы не вызывают сомнений. Я бы даже сказал более: Надежда Владимировна оказалась слишком скромна и в качестве ключевых моментов и защищаемых положений можно было бы добавить еще несколько пунктов. Тем не менее, практически любая работа порождает ряд замечаний и пожеланий.

Если опустить наиболее очевидные опечатки и стилистические ошибки, с которыми автор, безусловно, согласится (энтропия ΔH на стр. 17, моЛЛЬ на стр 29 и т.д.), то из ключевых замечаний остается не так уж и много:

1. В экспериментальной части следует более полно описывать используемые приборы и оборудование, в том числе указывая не только модель, но и фирму – производитель:
 - a. Bruker «Vector 22», а не просто «Vector 22»
 - b. Thermo Fisher Scientific «DFS», а не «DFS-Thermoelectron»
 - c. Какие датчики ЯМР использовались для получения корреляций $^1\text{H}^{15}\text{N}$? С прямой регистрацией или инверсные датчики?
2. На рисунке 4 отсутствует зависимость для соединения 43, а на рисунке 5 – для соединений 41 и 44. Каких-то пояснений в тексте для этого феномена не обнаружено. Чем вызван данный графический эффект?

3. На странице 76 высказывается предположение, что «соединение 53 в кристаллическом состоянии находится преимущественно в тетразольной форме 53Т'». Однако не совсем очевидно, почему именно 53Т', а не 53Т, особенно учитывая возможные особенности упаковки и межмолекулярного взаимодействия в твёрдой фазе.

В целом, материалы автореферата, диссертации и опубликованных материалов дают основание утверждать, что диссертация Александровой Надежды Владимировны «Исследование азида-тетразольной таутомерии в ряду замещенных азидопиримидинов» является самостоятельным завершённым научным исследованием, которое расширяет научные знания в области азида-тетразольной таутомерии и химии тетразолапиримидинов.

Представляемая к защите работа полностью соответствует квалификационным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и отвечает критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а её автор - Александрова Надежда Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

25.12.2024

Доцент кафедры общей химии Факультета естественных наук
Новосибирского государственного университета
к.х.н. Ельцов И.В.

e-mail: eiv@fen.nsu.ru
раб.тел. +7 383 363 41 99
моб. тел. +7 913 944 01 48

Подпись к.х.н. Ельцова И.В. удостоверяю
Ученый секретарь
Новосибирского государственного университета
к.х.н. Тарабан Е.А.

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090.
Тел. (383) 330-32-44. Факс (383) 330-32-55.
Адрес в интернете: //www.nsu.ru
E-mail: rector@nsu.ru

