

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
по научной работе
ФГБУН Институт металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева РАН
профессор РАН



« 07 » июня 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН на диссертационную работу Навасардяна Мгера Арменовича «КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ПЕРОКСОСОЛЬВАТОВ И ГИДРАЗИНОСОЛЬВАТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Данная работа посвящена исследованию пероксосолюватов и гидразиносольватов, в которых молекулы H_2O_2 (N_2H_4) не взаимодействуют напрямую с атомами металлов. Предметом настоящей работы является исследование молекулярного и кристаллического строения пероксосолюватов и гидразиносольватов практически важных органических соединений. Известно, что пероксид водорода является важной биологически активной молекулой, а вследствие малых размеров может проникать в практически любые живые структуры. Использование рентгеновской дифракции позволяет однозначно исследовать топологические особенности кооперативных сеток водородно-связанных молекул пероксида с органическими соединениями. Такого типа системы являются модельными и позволяют переносить полученные закономерности на белки. В силу того, что гидразин является молекулой, полностью изоэлектронной пероксиду водорода, сравнение кристаллических структур пероксосолюватов и гидразиносольватов представляет особый интерес. Таким образом, **актуальность** настоящего исследования заключается в

возможности на относительно простых, но практически важных системах изучать особенности процессов, происходящих в живых системах. В качестве объектов исследования автором выбраны пероксосольваты и гидразиносольваты, полученные сокристаллизацией пероксида водорода (гидразина) с органическими соединениями, способными образовывать значительное число водородных связей в кристаллах. Основное внимание уделялось природным и фармакологически активным органическим коформерам, что только усиливает актуальность настоящей работы.

Диссертация изложена на 151 странице, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (123 источника). Работа содержит 7 таблиц, 85 рисунков и 2 схемы. На последней странице автор выражает благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке двух грантов РФФИ.

В главе 1 (обзор литературы) автор концентрирует внимание на гидразиносольватах, логично объясняя это тем, что недавно было опубликовано два подробных обзора, посвященных кристаллохимии органических пероксосольватов. В свою очередь, по гидразиносольватам обзорная литература полностью отсутствует. Отмечу, что на текущий момент опубликовано менее 40 структур гидразиносольватов.

В главе 2 (экспериментальная часть) автор описывает методики получения пероксо- и гидразиносольватов, а также методы, которые были использованы для характеристики этих соединений. Всего получено и исследовано 16 монокристаллов.

Глава 3 (обсуждение результатов) посвящена детальному исследованию молекулярного и кристаллического строения пероксосольватов и гидразиносольватов. Особое внимание в этой главе уделено топологии водородных связей. Здесь следует отметить, что структурные исследования пероксосольватов непротеиногенных аминокислот (**глава 3.1**) позволили получить интересные результаты. Кристаллическая структура пероксосольвата фенилсерина является первым примером аминокислоты, в которой отсутствует зарядово-промотированная водородная связь $\text{NH}^+\cdots\text{O}_2\text{H}_2$. Кроме того, это соединение является лишь вторым примером, где реализуются «чистые» пероксидные цепи в кристалле. При исследовании пероксосольвата циклического диглицина (**глава 3.2**) наблюдается бифуркатная связь $\text{NH}\cdots\text{O}$ с примерно равными расстояниями $\text{N}\cdots\text{O}$ (2.999(3)–3.085(3) Å) для обеих ориентаций H_2O_2 . Подобная бифуркатная водородная связь ранее встречалась только один раз в структуре пероксосольвата L-изолейцина. Структурные исследования пероксосольватов, содержащих OD кластеры из молекул пероксида водорода (**глава 3.3**) также показывают интересные результаты. В структуре пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты впервые установлено образование

беспрецедентно большого додекамерного дискретного кластера из молекул пероксида водорода. Главы 3.4-3.7 посвящены кристаллической структуре пероксосолявата 2,3,5,6-тетраakis(пиридин-2-ил)пиразина, стабилизации пероксида водорода водородными связями в кристаллической структуре пероксосолявата 2-аминобензимидазола, а также изоморфному замещению гидразина водой в кристаллических структурах гидразиносольватов. В этой части работы впервые обнаружен изоморфизм гидразиносольватов и кристаллогидратов на примере 18-краун-6 эфира, а также доказано изоморфное замещение гидразина водой в сокристаллах аналогичное изоморфному замещению пероксида водорода водой в структурах органических пероксосоляватов.

В заключительной части приведены основные выводы по проделанной научно-исследовательской работе.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Важнейшим результатом работы, имеющим высокую **практическую ценность**, является то, что автором впервые обнаружены особенности кристаллических упаковок, ранее не встречавшиеся в структурах пероксосоляватов аминокислот и их производных.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Казанском (Приволжском) федеральном университете (г. Казань), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород) и других профильных учреждениях.

К работе есть ряд вопросов, которые не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту, и не снижают общего высокого уровня диссертации.

1. Обзор литературы недостаточно тщательно структурирован. Так, сразу после описания структуры XXXI следуют две большие сводные таблицы 1 и 2, а затем сравнительное обсуждение всех литературных данных без четкого выделения отдельного подраздела. Так же не совсем понятно, почему обзорный материал по синтезу гидразиносольватов представлен после их структурного обсуждения.
2. На микрофотографиях кристаллов не указан масштаб, который мог бы позволить оценить размер кристаллов.
3. При уточнении порошковых данных по методу Ритвельда не приведены полученные

параметры элементарных ячеек.

4. Из заголовка таблицы 7 не ясно, к какому соединению относятся приведенные данные. То же касается подписей к рисункам 44, 45, 46 и 70.

5. По всему тексту диссертации для обозначения водородной связи выбран, на наш взгляд, не совсем удачный символ нижнего троеточия «...» вместо трех последовательных точек по середине строки «...».

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

Диссертационная работа Навасардяна Мгера Арменовича «Кристаллохимия новых пероксосольватов и гидразиносольватов органических соединений», по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация Навасардяна М.А. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача, имеющая значение для развития соответствующей отрасли знаний – физической химии, а именно, систематизирована информация о молекулярном и кристаллическом строении пероксосольватов и гидразиносольватов органических соединений, что позволит в дальнейшем успешно прогнозировать структуру и свойства подобных систем. Автор диссертации Навасардян Мгер Арменович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены и одобрены на ученом совете ИМХ РАН (протокол № 11 от 27 мая 2021 г.).

Руководитель сектора
рентгенодифракционных
исследований ИМХ РАН,
доктор химических наук,
профессор РАН

Георгий Константинович Фукин

Подпись Фукина Г.К. заверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН

к.х.н. Шальнова К.Г.



Почтовый адрес организации: 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Контактный телефон: +7-831-4627709.

Адрес электронной почты: gera@iomc.ras.ru

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе Навасардяна Мгера Арменовича на тему «Кристаллохимия новых пероксосольватов и гидразиносольватов органических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru/
Телефон	+7-831-4627709
Адрес электронной почты	gera@iomc.ras.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Panova, Y., Khristolyubova, A., Zolotareva, N., Fukin, G., Kornev, A. Interaction of dicoordinate phosphorus with boranes: chemistry of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene as masked phosphinidene. Dalton Transactions, 2021, 50(17), p. 5890–5898.</p> <p>2. Balashova, T.V., Polyakova, S.K., Arsenyev, M.V., ...Yablonskiy, A.N., Bochkarev, M.N. Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Rare-Earth-Metal Oxyacridinates European Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 2021(15), p. 1441–1451.</p> <p>3. Basalova, O.A., Tolpygin, A.O., Kovyлина, T.A., Fukin, G.K., Trifonov, A.A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Bi- And Tridentate Amidinate Ligands: Performance in Isoprene Polymerization. Organometallics, 2021, 40(7), p. 979–988.</p> <p>4. Balashova, T.V., Arsenyev, M.V., Polyakova, S.K., Trufanov, A.N., Bochkarev, M.N. Zn(II) complexes of substituted oxyacridinate ligands. Synthesis, structure and properties. Journal of Molecular Structure, 2021, 1229, 129798.</p> <p>5. Smolyaninov, I.V., Fukin, G.K., Berberova, N.T., Poddel'sky, A.I. Triphenylantimony(V) catecholates of the type (3-rs-4,6-dbcatsbph3-catechol thioether derivatives: Structure, electrochemical properties, and antiradical</p>

activity. *Molecules*, 2021, 26(8), 2171.

6. Shteingolts, S.A., Saifina, A.F., Saifina, L.F., Fukin, G.K., Fayzullin, R.R. X-ray charge density study of the 6-methyluracil derivative in the crystal: Revealing, consequences, and multipole refinement of minor static disorder. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1228, 129724.

7. Trofimova, O.Y., Maleeva, A.V., Ershova, I.V., Kovalenko, K.A., Piskunov, A.V. Heteroleptic laiii anilate/dicarboxylate based neutral 3d-coordination polymers. *Molecules*, 2021, 26(9), 2486.

8. Rumyantsev, R.V., Fukin, G.K., Romanenko, G.V., Bubnov, M.P., Cherkasov, V.K. Single Crystal X-ray Diffraction Studies of Two Polymorphic Modifications of the Dicarbonyl-o-Semiquinonato Rhodium Complex at Different Temperatures. Destruction Stimulated by Cooling Versus Stability. *ACS Omega*, 2020, 5(50), crp. 32792–32799.

9. Selikhov, A.N., Boronin, E.N., Cherkasov, A.V., Shavyrin, A.S., Trifonov, A.A. Tris(benzhydryl) and Cationic Bis(benzhydryl) Ln(III) Complexes: Exceptional Thermostability and Catalytic Activity in Olefin Hydroarylation and Hydrobenzylation with Substituted Pyridines. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2020, 362(23), p. 5432–544.

10. Meshcheryakova, I.N., Shavyrin, A.S., Trofimova, O.Y., Fukin, G.K., Piskunov, A.V. Octacoordinated tin(IV) complexes bearing oxy-p-benzoquinone and oxy-p-iminobenzoquinone ligands: Structural investigations and dynamics of coordination sphere in solution. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1220, 128734.

11. Baryshnikova, S.V., Fukin, G.K., Poddel'sky, A.I. The synthesis and structure of new ferrocenyl-containing o-iminophenol schiff bases and nickel(II), copper(II) bis-o-iminophenolato complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, 923, 121421.

12. Silantyeva, L.I., Ilichev, V.A., Shavyrin, A.S, Fukin, G.K., Bochkarev, M.N. Unexpected findings in a simple

metathesis reaction of europium and ytterbium diiodides with perfluorinated mercaptobenzothiazolates of alkali metals. *Organometallics*, 2020, 39(16), p. 2972–2983.

13. Piskunov, A.V., Pashanova, K.I., Bogomyakov, A.S., Smolyaninov, I.V., Fukin, G.K. Nickel(II) derivatives based on o-iminobenzoquinone-type ligands: Structural modifications, magnetism and electrochemical peculiarities. *Polyhedron*, 2020, 186, 114610.

14. Kharitonov, A.D., Trofimova, O.Y., Meshcheryakova, I.N., Kovalenko, K.A., Piskunov, A.V. 2D-metal-organic coordination polymers of lanthanides (La(iii), Pr(iii) and Nd(iii)) with redox-active dioxolene bridging ligands. *CrystEngComm*, 2020, 22(28), p. 4675–4679.

15. Baryshnikova, S.V., Poddel'sky, A.I., Bellan, E.V., Cherkasov, V.K., Abakumov, G.A. Ferrocene-Containing Tin(IV) Complexes Based on o-Benzoquinone and o-Iminobenzoquinone Ligands. Synthesis, Molecular Structure, and Electrochemical Properties. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(10), p. 6774–6784.

Заместитель директора по научной работе ИМХ РАН

д.х.н., профессор РАН

Пискунов А.В.



07 июня 2021 г.