

«УТВЕРЖДАЮ»:

Зам. директора
ИОНХ им Н.С. Курнакова РАН,
Чл.-корр. РАН, д.х.н.
К.Ю. Жижин
_____ 2021 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Кристаллохимия новых пероксосолеватов и гидразиносольватов органических соединений» выполнена в Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2015-2019 гг. соискатель Навасардян Мгер Арменович обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием, с апреля 2019 года и по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Чураков Андрей Викторович, заведующий Лабораторией кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Навасардяна М.А. носит фундаментальный характер и направлена на изучение строения новых пероксосолеватов и гидразиносольватов органических соединений. В процессе выполнения работы были изучены структурные особенности пероксосолеватов непротеиногенных аминокислот и проведено сравнение их с известными пероксосолеватами протеиногенных аминокислот. Проведены рентгеноструктурные исследования пероксосолеватов дипептидов аминокислот и

выполнен сравнительный анализ кристаллических упаковок с пероксольватами исходных аминокислот. Получены кристаллы новых гидразиносольватов разных классов органических соединений и определены особенности их кристаллических структур. Проведено сравнение кристаллографических особенностей с соответствующими пероксольватами. В процессе работы был подготовлен первый обширный обзор по строению, свойствам и методам кристаллизации гидразиносольватов. Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы для получения новых пероксольватов и гидразиносольватов природных и фармакологически активных соединений, перспективных с точки зрения создания новых лекарственных форм.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад соискателя состоит в выполнении рентгеноструктурных исследований с полным установлением кристаллического строения новых пероксольватов органических соединений, анализом кристаллических упаковок и сеток водородных связей в данных кристаллах. Помимо этого, соискателем были получены новые гидразиносольваты и определены их кристаллические структуры, а также сформулированы требования к строению органических коформеров, дающие возможности для стабилизации подобных кристаллов. Выполнен первый масштабный обзор литературы по структурам гидразиносольватов

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных инструментальных методов (рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, элементный анализ, масс-спектрометрический анализ, ИК-Фурье спектроскопия). Все полученные в данной работе результаты рентгеноструктурного анализа были депонированы в Кембриджском банке структурных данных. При этом они успешно прошли стандартную проверку в установленном Международным Союзом Кристаллографов порядке программным комплексом CheckCif (<https://checkcif.iucr.org/>).

Новизна и практическая значимость исследования.

В процессе выполнения работы структурно охарактеризованы пероксольваты непротеиногенных аминокислот, выполнено сравнение со структурами протеиногенных аминокислот и выявлен ряд особенностей кристаллических упаковок ранее не встречавшихся у пероксольватов аминокислот и их производных.

Впервые установлены кристаллические структуры пероксольватов циклических дипептидов неполярных природных аминокислот.

В кристаллах ряда фармакологически активных органических соединений впервые обнаружены кластеры из молекул пероксида водорода: в структуре пероксосолявата 2-аминоникотиновой кислоты $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ установлено образование беспрецедентно большого додекамерного дискретного кластера, в структуре *N*-оксида лидокаина $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ наблюдался необычный кросс-подобный пентамерный кластер.

Сформулированы требования к органическим коформерам, позволяющие получать пероксосоляваты, содержащие бесконечные водородно-связанные цепочки из молекул пероксида водорода.

Впервые обнаружен изоморфизм гидразиносоляватов и кристаллогидратов примере 18-краун-6 эфира, и экспериментально доказано изоморфное замещение гидразина водой в структурах органических сокристаллов.

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы для получения новых пероксосоляватов и гидразиносоляватов природных и фармакологически активных соединений, перспективных с точки зрения создания новых лекарственных форм.

Кристаллохимические данные могут быть использованы как стартовые для компьютерного моделирования процессов транспорта малых молекул в клеточных мембранах

Ценность научных работ соискателя состоит в экспериментальном определении кристаллических структур 12-ти пероксосоляватов и 3-х гидразиносоляватов органических соединений различных классов. Все полученные соединения охарактеризованы методом РСА, также в настоящей работе применялись рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, элементный и масс-спектрометрический анализы, а также ИК-Фурье спектроскопия. Выявлены особенности кристаллических упаковок молекул пероксида водорода в пероксосоляватах органических соединений, связанные с выявлением кластеров из молекул водорода различного состава, а также цепочечного мотива сочленения молекул H_2O_2 в ряде пероксосоляватов. Представлен анализ гидразиносоляватов и доказана возможность изоморфного замещения водой в структурах гидразиносоляватов органических соединений

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Навасардяна Мгера Арменовича соответствует паспорту специальности 02.00.04—физическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пункту:

П.1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 8 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертаций, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских (в том числе с международным участием) конференциях, по результатам которых опубликовано 6 тезисов докладов.

Список публикаций:

1. Grishanov D.A. Hydrogen Peroxide Insular Dodecameric and Pentameric Clusters in Peroxosolvate Structures / Grishanov D.A., **Navasardyan M.A.**, Medvedev A.G., Lev O., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 48. P. 15365-15374.
2. **Navasardyan M.A.** Crystal structure of 2,3,5,6-tetra-kis-(pyridin-2-yl)pyrazine hydrogen peroxide 4.75-solvate / **Navasardyan M.A.**, Bezzubov S.I., Kuz'mina L.G., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. // *Acta Cryst.* 2017. V. E73. P. 1793–1796.
3. Churakov A.V. The Crystal Structure of Guanidinium Sulphate Hemiperoxosolvate / Churakov A.V., Medvedev A.G., **Navasardyan M.A.**, Grishanov D.A., Prikhodchenko P.V. // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2018. V. 43. P. 859–861.
4. **Navasardyan M.A.** Crystal structures of non-proteinogenic amino acid peroxosolvates: rare example of H-bonded hydrogen peroxide chains / **Navasardyan M.A.**, Grishanov D.A., Tripol'skaya T.A., Kuz'mina L.G., Prikhodchenko P.V. and Churakov A.V. // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. P. 7413–7416.
5. Churakov A.V. Cyclic dipeptide peroxosolvates: first direct evidence for hydrogen bonding of hydrogen peroxide to peptide backbone / Churakov A.V., Grishanov D.A., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Tripol'skaya T.A., Vener M.V., **Navasardyan M.A.**, Lev O., Prikhodchenko P.V. // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. P. 4961-4968.
6. **Navasardyan M.A.** Unusual isomorphism in crystals of organic solvates with hydrazine and water / **Navasardyan M.A.**, Kuz'mina L.G., Churakov A.V. // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. P. 5693-5698.

7. Churakov A.V. Stabilization of hydrogen peroxide by hydrogen bonding in the crystal structure of 2-aminobenzimidazole perhydrate / Churakov A.V., Grishanov D.A., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Vener M.V., **Navasardyan M.A.**, Tripol'skaya T.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 2866-2872.
8. **Navasardyan M.A.** DL -Piperidinium-2-carboxylate bis(hydrogen peroxide): unusual hydrogen-bonded peroxide chains / **Navasardyan M.A.**, Grishanov D.A., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. // Acta Cryst. 2020. V. E76. P. 1331-1335.
9. Чураков А.В. Супрамолекулярная организация пероксосольватов органических соединений / А.В. Чураков, П.В. Приходченко, А.Г. Медведев, А.А. Михайлов, **М.А. Навасардян** // Сборник тезисов VIII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль – 2016. – С.80.
10. Чураков А.В. Кристаллохимия пероксосольватов органических соединений / А.В. Чураков, П.В. Приходченко, А.Г. Медведев, А.А. Михайлов, **М.А. Навасардян** // Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса, Москва – 2016. – С.51.
11. **Навасардян М.А.** Кристаллическая структура пероксосольватов аминокислот и дипептидов / М.А. Навасардян, А.В. Чураков // Сборник тезисов VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2017. – С.145.
12. **Навасардян М.А.** Кластеры пероксида водорода в структурах органических пероксосольватов / М.А. Навасардян // Сборник тезисов VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2018. – С.63.
13. Чураков А.В. Н-связанные кластеры молекул пероксида водорода в пероксосольватах органических соединений / А.В. Чураков, П.В. Приходченко, А.Г. Медведев, Т.А. Трипольская, **М.А. Навасардян**, Д.А. Гришанов // Сборник тезисов IX Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль – 2018. – С.96.
14. **Навасардян М.А.** Изоморфное замещение гидразина водой в кристаллических структурах гидразиносольватов / М.А. Навасардян // Сборник тезисов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2019. – С.99.
15. Grishanov D.A. CCDC 2070047: Experimental Crystal Structure Determination / Grishanov D.A., **Navasardyan M.A.**, Medvedev A.G., Lev O., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. // CSD Communication. 2021. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc27h1qj

Таким образом, диссертация Навасардяна Мгера Арменовича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для физической химии – получение и экспериментальное определение пространственной структуры веществ новых пероксосольватов и гидразиносольватов органических соединений; исследование структур, содержащих в себе бесконечные цепочки или кластеры из молекул пероксида

водорода; установление возможности изоморфного замещения гидразина водой в структурах гидразиносольватов органических соединений.

Диссертация М.А. Навасардяна полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация «Кристаллохимия новых пероксольватов и гидразиносольватов органических соединений» Навасардяна Мгера Арменовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» от 21 апреля 2021 г. Присутствовало на заседании 28 человек, из них докторов химических наук – 9, кандидатов химических наук – 12.

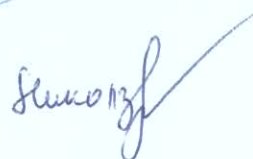
Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.
Протокол № 3 от 21 апреля 2021 г.

Председатель секции,
академик



Еременко И.Л.

Учёный секретарь Секции, к.х.н.



С.А. Николаевский