

## ОТЗЫВ

официального оппонента Вацадзе Сергея Зурабовича на диссертацию  
Навасардяна Мгера Арменовича на тему  
«Кристаллохимия новых пероксосольватов и гидразиносольватов  
органических соединений»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия

Представленная к рассмотрению работа посвящена очень живой и бурно развивающейся в последние несколько лет тематике синтеза и изучения строения твердых кристаллосольватов органических молекул с такими важными и весьма реакционноспособными молекулами, как пероксид водорода и гидразин. Особый интерес в этой связи представляет сравнение кристаллических структур пероксосольватов и гидразиносольватов, поскольку гидразин является молекулой, изоэлектронной пероксиду водорода. Известно, что пероксосольваты (твердые аддукты пероксида водорода), не содержащие связей металл-пероксид, могут служить простейшими модельными веществами для ряда биологически значимых процессов, поскольку именно водородные связи пероксида с органическими кофакторами полностью определяют их структуру и стабильность. С другой стороны, при рассмотрении химии гидразиносольватов ключевым является вопрос о том, какие органические соединения можно использовать для их получения. Проблема заключается в очень высокой реакционной способности гидразина вследствие его высокой основности и нуклеофильности, а также мощных восстановительных свойств; при этом при сравнении структур пероксосольватов и гидразиносольватов нужно помнить, что пероксид водорода может проявлять окислительные свойства, а также о том, что он является сильной O-N кислотой. И для обоих случаев важным является вопрос возможности полного или неполного замещения молекул воды в соответствующих гидратах. Таким образом, исследование в области структурной химии пероксосольватов и гидразиносольватов следует признать **актуальным**.

Представленная диссертационная работа изложена на 151 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 85 рисунков и 2 схемы; рукопись состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 123 источника.

Во Введении автором обоснованы актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, данные об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации и личный вклад автора, указаны структура и объем диссертации.

В обзоре литературы автор осознанно и обоснованно обошел вниманием проблематику пероксосолеватов – на данную тему недавно были опубликованы исчерпывающие обзоры – и сосредоточился на вопросах получения и строения гидразиносолеватов. Данный выбор обусловлен тем, что к настоящему времени нет обзорной литературы по гидразиносолеватам. Ценность обзора не только в том, что в нем впервые систематизированы имеющиеся на начало работы диссертанта данные по гидразиносолеватам, но и в том, что показаны предельные случаи образования шести водородных связей одной молекулой гидразина, что в определенном смысле роднит ее с молекулой пероксида водорода. Очень важным достижением считаю созданные Навасардяном М.А. Таблицы 1 и 2.

На основании тщательного критического анализа литературы и с учетом результатов, полученных в лаборатории ранее, **цель работы** автором сформулирована следующим образом: установление с помощью рентгенодифракционных методов кристаллических структур новых пероксосолеватов и гидразиносолеватов органических соединений с последующим анализом получаемых кристаллических упаковок, водородно-связанных сеток и их топологии с привлечением информации из структурных баз данных. В качестве **объектов исследования** были выбраны пероксосолеваты и гидразиносолеваты органических соединений, способных образовывать значительное число водородных связей в кристаллах. Основное внимание уделялось природным и фармакологически активным органическим коформерам. В соответствии с поставленными целями работы были сформулированы следующие **задачи**:

- исследование ранее неизвестных кристаллических структур пероксосолеватов непротеиногенных аминокислот и их сравнение с ранее известными структурами пероксосолеватов протеинообразующих аминокислот;
- установление кристаллических структур пероксосолеватов дипептидов и сравнительный анализ их кристаллических упаковок с пероксосолеватами исходных аминокислот;
- исследование структур новых пероксосолеватов, содержащих кластеры из молекул пероксида водорода. Установление требований, предъявляемых к органическим коформерам для получения сокристаллов с крупными водородно-связанными ассоциатами, состоящими из молекул пероксида водорода;
- установление кристаллических структур пероксосолеватов органических соединений, не содержащих активных атомов водорода, то есть способных выступать исключительно в роли акцепторов водородной связи;
- кристаллизация и исследование кристаллических структур гидразиносолеватов органических соединений разных классов;

определение основных особенностей их кристаллических упаковок в сравнении с соответствующими пероксосолевататами.

После литературного обзора в работе следует описание экспериментальных методик получения объектов исследования и методов их анализа. Крайне важным считаю наличие сравнения данных монокристалльных и порошковых исследований, выполненных для ряда соединений; данных элементного анализа и выхода кристаллических продуктов реакций.

Тщательный анализа текста диссертации (**Обсуждение результатов, Экспериментальная часть**), автореферата и публикаций Навасардяна М.А. убедительно показывает, что рецензируемую работу отличает высокий уровень научной новизны и очевидная практическая значимость. Действительно, в плане примеров **научной новизны и практической значимости** можно привести то, что впервые сформулированы требования к органическим коформерам, позволяющие получать пероксосолевататы, содержащие бесконечные водородно-связанные цепочки из молекул пероксида водорода; также следует выделить обнаруженный автором изоморфизм гидразиносолевататов и кристаллогидратов и возможность изоморфного замещения гидразина водой в структурах органических сокристаллов.

Особо хотелось бы отметить следующие ключевые достижения работы: созданные критерии молекул, которые могли бы образовывать с пероксидом водорода шесть водородных связей (стр. 121-122 диссертации); водородно-связанные пероксодородные цепи в структуре **2**; третий пример пероксида водорода, образующего все возможные шесть водородных связей; четкую и научно-обоснованную классификацию расположения неподеленных пар в карбоксилат-анионах.

Полученные в ходе исследований результаты и выводы являются в полной мере обоснованными и подтверждены данными с использованием современных физико-химических методов исследования структуры вещества, таких как: рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, элементный анализ, масс-спектрометрический анализ, ИК-Фурье спектроскопия. Таким образом, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна не вызывают сомнений. Этот вывод оппонента также подтверждается наличием 8 публикаций в журналах, в том числе из списка Q1, и 6 докладов на профильных научных конференциях.

При прочтении работы возникли следующие замечания, пожелания и вопросы, носящие дискуссионный характер:

- *обзор литературы, автореферат*: хотя автор определяет, что в данной работе подразумевается под «донорными» и «акцепторными» водородными связями, для оппонента это звучит слегка странно;
- *обзор литературы*: стр. 13 – непонятно, как одна молекула воды может образовывать 6 водородных связей;
- *автореферат*: стр. 13 – в чем различие между «пероксосольватом» и «твердым раствором»?
- *обсуждение результатов*: были ли обнаружены среди изученных автором структур контакты между атомом кислорода пероксида водорода (т.н. «сигма-дырка») и донором электронной плотности?
- *редакторские*: «гомолог» формально означает разницу в составе размером с частицу «CH<sub>2</sub>», для сравнения воды и пероксида водорода нужен другой термин, например, «оксолог»; стр. 9, нижняя схема – вместо указанного в тексте гидразона изображен гидразид кислоты; Таблица 3 – вместо фенилсерина изображена 2-аминоникотиновая кислота; «пиридинилов» - «пиридилов»;
- *рекомендации и пожелания*: насколько потенциально интересно с научной и прикладной точки зрения изучение еще одного изоэлектронного аналога пероксида водорода – гидроксилamina, который представляет собой «гибрид», состоящий из половины молекулы пероксида и половины молекулы гидразина?

Вышеизложенные вопросы и замечания, однако, не являются принципиальными, не умаляют значения проделанной Навасардяном М.А. работы и носят рекомендательный характер.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования. Прделанная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в областях исследования: Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

Полученные в диссертации научные результаты могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Ивановском государственном химико-технологическом университете, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Российском университете дружбы народов, РХТУ им. Д.И. Менделеева и в других организациях, где проводятся исследования в области кристаллосольватов, физической и органической химии и химии твердого тела.

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 п. 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, а сам диссертант, несомненно, заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН  
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия  
заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии (№2)  
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН  
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47  
Телефон: +7 (499) 137-2944  
Электронный адрес: [vatsadze@ioc.ac.ru](mailto:vatsadze@ioc.ac.ru)  
Дата «09» июня 2021 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН



И.К. Коршевец

**Сведения об оппоненте**  
 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

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Вацадзе Сергей Зурабович</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 - Органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Подразделение	Лаборатория супрамолекулярной химии
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией №2
Почтовый индекс, адрес	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский пр-т., 47, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Телефон	+7 (499) 137-2944
Адрес электронной почты	<a href="mailto:vatsadze@ioc.ac.ru">vatsadze@ioc.ac.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Andrei V.Churakova, Aleksei V.Medved'ko, Petr V.Prikhodchenko, Dmitry P.Krut'ko, Sergey Z.Vatsadze. First example of peroxosolvate of iodine-containing organic molecule Author links open overlay panel, 2021, 31, 3, 352-355.</li> <li>2. Atabekyan, L.S., Freidzon, A.Y., Chibisov, A.K., Gromov, S.P., <b>Vatsadze, S.Z.</b>, Nuriev, V.N., Medvedko, A.V. Photoprocesses in bis(18-crown-6)-1,3-distyrylbenzene and its complexes with metal perchlorates. Dyes and Pigments, 2021, 184, 108773.</li> <li>3. Koshelev, D.S., Chikineva, T.Y., Kozhevnikova (Khudoleeva), V.Y., <b>Vatsadze, S.Z.</b>, Utochnikova, V.V. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application. Dyes and Pigments, 2019, 170, 107604.</li> <li>4. A. Medved'ko, A. Dalinger, V. Niruev, A. Ezhov, A. Churakov, J. A. K. Howard, A. Shiryaev, A. Baranchikov, V.</li> </ol>

- Ivanov, S. **Vatsadze**, Supramolecular Organogels Based on N-Benzyl, N'-Acylbispidinoles, *Nanomaterials* 2019, 9 (1), 89.
5. Utochnikova, V.V., Abramovich, M.S., Latipov, E.V., Dalinger, A.I., Goloveshkin, A.S., Vashchenko, A.A., Kalyakina, A.S., **Vatsadze, S.Z.**, Schepers, U., Bräse, S., Kuzmina, N.P. Brightly luminescent lanthanide pyrazolecarboxylates: Synthesis, luminescent properties and influence of ligand isomerism. *Journal of Luminescence*, 2019, 205, 429.
  6. Kovalenko, A., Rublev, P.O., Tcelykh, L.O., **Vatsadze, S.Z.**, Utochnikova, V.V. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N-(aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Materials. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3), 759.
  7. Гутров В.Н., Захарова Г.В., Артюшевский Н.А., Нуриев В.Н., **Вацадзе С.З.**, Громов С.П., Чибисов А.К. Фотопроцессы в 2-бензилиден-5-(пиридин-4-илметилиден)циклопентаноне и его производных в ацетонитриле, *Химия высоких энергий*, **2019**, 53(3,) 193.
  8. Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Чибисов А.К., Громов С.П., **Вацадзе С.З.**, Нуриев В.Н., Медведько А.В. Фотоника бис-18-краун-6-содержащего дистирилбензола и его комплексов с перхлоратами металлов, *Химия высоких энергий*, **2019**, 53,(2,) 106.
  9. Gomes, G.D.P., Loginova, Y., **Vatsadze, S.Z.**, Alabugin, I.V. Isonitriles as Stereoelectronic Chameleons: The Donor-Acceptor Dichotomy in Radical Additions. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 14(43), 14272.
  10. V.V. Utochnikova, D.S. Koshelev, A.V. Medvedko, A.S. Kalyakina, I.S. Bushmarinov, A.Yu. Grishko, U. Schepers, S. Bräse, S. **Vatsadze**, Europium 2-benzofuranate: synthesis and use for bioimaging, *Optical Materials (Amst)*, **2017**, 74, 191.
  11. S. P. Gromov, S. Z. **Vatsadze** Novel Linear Bis-Crown Receptors with Cross-Conjugated and Conjugated Central Cores (Обзор), *Macroheterocycles*, **2017**, 10(4-5), 432.

Вацадзе Сергей Зурабович

Ученый секретарь ИОХ РАН им Н.Д. Зелинского,  
к.х.н.

Дата «09» июня 2021 г

Коршевец И. К.

