

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора, Исобаева Музафара Джумаевича на диссертации Ходиева Масрура Хомидходжаевича на тему: «ИК-спектроскопия и квантово-химический расчёт Н-комплексов производных триазола», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

Образование водородных связей является необходимым этапом в большинстве реакций с переносом протон.

Межмолекулярная водородная связь приводит к ассоциации молекул, в результате происходит изменение физико-химических свойств индивидуальных соединений и самоорганизации молекулярных ансамблей в конденсированных средах. Наглядным примером этого является сольватация белков и пептидов.

Практическое использование сложных молекулярных систем в конденсированном состоянии в различных областях науки и практики в значительной степени зависит от их протонодонорных и протоноакцепторных свойств, которые зависят от молекулярной структуры молекул, наличия или отсутствия специфических функциональных группировок, их пространственной локализации. В свою очередь, эти свойства во многом определяют их реакционную способность.

Среди соединений, способных к образованию Н-связей, особое место занимают производные триазолов, которые в последнее время находят все большее практическое применение и в этом проводятся исследования в области синтеза новых эффективных лекарственных препаратов.

В этой связи, автором проведено исследование протонодонорных и протоноакцепторных свойств замещённых триазолов и выявления факторов, которые определяют вторичную структуру и особенность межмолекулярного взаимодействия с участием гетероатомов.

Среди гетероциклических соединений особый интерес представляют производные триазолов, которые проявляют определенную

фармакологическую активность, в связи с чем, поиск новых перспективных лекарственных и пестицидных препаратов на этой основе представляется актуальным.

Работа над поиском новых препаратов на основе триазолов включает в себя изучение их физико-химических свойств. В частности, к таким свойствам относится способность этих молекул образовывать Н-комплексы. Образование Н-комплексов может оказывать влияние на распределение электронной плотности внутри молекул, и следовательно на их способность взаимодействовать с рецептором.

Действие медицинских препаратов основано на взаимодействии лекарства с живым организмом. С «молекулярной точки зрения» это донорно-акцепторные взаимодействия.

Детальные исследования в направлении особенности меж- и внутримолекулярных взаимодействий в случае производных триазола, содержащего в цикле трех атомов азота открывает возможность, совместно с квантовохимическими расчетами прояснить в значительной мере вопрос о связи активности каждого из атомов азота с распределением электронной плотности в молекуле.

**Актуальность диссертационной работы диссертационной работы** определяется необходимостью дополнения имеющихся данных по активности различных атомов входящих в состав гетероциклических молекул и выявления характера короткоживущих комплексов, с водородной связью в образовании которых, принимают участие несколько конкурирующих доноров водородной связи.

Для изучения состояния и прочности Н-связи наиболее эффективным является метод ИК- спектроскопии. Автором в дополнении к данному методу привлечен метод квантово- химических расчетов. Полученная таким образом научная информация и выводы по проделанной работе имеют научную ценность и большую достоверность.



Диссертационная работа изложена на 100 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований, 12 таблиц и 26 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, дана характеристика объектов и использованных методов исследования, отражена научная новизна результатов и выносимые на защиту положения, обоснованы достоверность полученных результатов, представлен личный вклад автора, показана научно-практическая значимость результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приводится обзор литературы, посвященный теоретическому и экспериментальному исследованию строения, физико-химических и спектральных свойств гетероциклических соединений ряда азолов. Описана имеющаяся в литературе методика квантохимических расчётов частот колебаний и величин зарядов в молекулах.

Во второй главе представлена методика анализа ИК- спектров гетероциклических соединений азольного ряда в твердом кристаллическом состоянии и в жидких растворах.

Описываются способы регистрации и обработки инфракрасных спектров поглощения, выбор чувствительных для анализа полос поглощения и определение их спектроскопических характеристик. Отдельная часть этой главы посвящена описанию квантово- химического метода, который использовался в диссертации.

В третьей главе приводятся экспериментальные данные о спектральных характеристиках ИК-полос поглощения гетероциклов и их изменении при введении в цикл структурных элементов различной природы. В этой же главе методом функционала электронной плотности рассчитаны молекулярные структуры производных триазолов и их колебательные спектры.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния структурного фактора на протоноакцепторную и протонодонорную активность

производных азолов. Приводятся результаты исследований влияния заместителей на самоассоциацию. Также приведены результаты ИК спектроскопических и квантово-химических исследований характеру проявления водородной связи между протоном N-H группы и сопряженной  $\pi$ -системой электронов.

**Научная ценность диссертационной работы включает:**

Данные, касающиеся, исследований влияния различных заместителей пирольном цикле на частоту валентных колебаний NH групп, выводы о том, что такие изменения связаны с изменением силовой константы из-за смещения орбиталей неподелённой электронов пары азота группы N-H в сторону вводимых структурных элементов. Выявлено, что наибольшее влияние на распределение электронной плотности N-H групп оказывают атомы азота и бензольный цикл, меньшее – атомы азота и тиольная группа.

Методом квантовой химии, установлено, что для молекул 1,2,4-триазола, 1,2,4-триазол-тиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиола-5 в поликристаллическом состоянии образование H-связей преимущественно происходит между связями N(1)-H и атомами N(4) соседних молекул, а для молекулы 1,2,3-бензотриазола образование H-связей происходит между связями N(1)-H и общей электронной  $\pi$ -системой соседних молекул. Важным результатом при изучении энергетики образования H-комплексов является установление того, что величина энтальпии образования H-связи растёт с увеличением отрицательного заряда в триазольном кольце.

Установлено образование H-связи между молекулами 1,2,3-бензотриазола и акцепторами протона типа N-H $\cdots$ BR, где BR (C=N, C=O). Этот вывод сделан на основании того, что наблюдалось низкочастотное смещение полосы валентных колебаний N-H группы свободных молекул триазола с одновременным уширением этой полосы. Эти комплексы имеют донорно-акцепторную природу, а их строение, спектроскопические параметры и энергетические свойства зависят от электроотрицательности



(заряда) на атомах молекул протоноакцепторов и от заряда на атомах доноров.

**Практически интерес в данной работе** связан с возможности внесения полученных данных по результатам ИК-спектроскопии заменённых триазолов в банк данных по спектроскопии гетероциклических соединений.

В заключении на основе анализа и обобщения полученных результатов сформулированы основные результаты и выводы. Отдельно приведен список использованной литературы.

**Достоверность данных**, полученных в результате выполнения данной диссертационной работы не вызывает сомнений так как исследования проведены на современном оборудовании, с автоматической компьютерной обработкой. Экспериментальные ИК-спектроскопические исследования дополнены квантовохимическими расчетами.

**Публикации.** Соответствуют требованиям ВАК РФ. В частности, заслуживает внимания две статьи в «Журнале структурной химии», имеющим высокий импакт фактор и входящий в информационную систему «Scopus».

**По диссертационной работе имеются следующие замечания:**

1. По главе 1. Обзор содержит многочисленную библиографию, что безусловно является положительной стороной работы. Однако он содержит только формальное перечисление достижений авторов обсуждаемых работ. Соответственно в «Заключении» к этой главе хотелось бы видеть чёткую формулировку «белых пятен», которые имеются в теме, которую собирается изучать диссертант и, соответственно, вытекающую отсюда постановку задачи всей работы. Справедливости ради следует отметить, что этот пробел отчасти устранён в автореферате.

2. Стр. 46. Обсуждение спектра на рис.3.2. Слово «хорошо» не совсем уместно. Более правильно, по-видимому, было бы слово «удовлетворительно».

3. На рис.4.5 отсутствуют реперы на шкале волновых чисел.

4. Стр.82 в тексте и в подписи на рис. 4.11. Используется слово «приращений». Более уместно использовать слово «увеличений».

Указанные замечания имеют рекомендательный характер и ни в коей мере не умаляют достоинств работы, выполненной на современном уровне. Работа написана ясным языком и легко читается. Особенно следует очень положительно оценить сочетание эксперимента и квантово-химических расчётов.

**Заключение.** Диссертационная работа «ИК-спектроскопия и квантово-химический расчёт Н-комплексов производных триазола», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния, полностью удовлетворяет критериям пп. 9-14 Положения о порядке присуждении учёных степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842), а ее автор - Ходиев Масрур Хомидходжаевич - заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

« 17 » мая 2022 г.

Официальный оппонент:

Исобаев Музафар Джумаевич, доктор химических наук (02.00.03-органическая химия) профессор, заведующий лабораторией органического синтеза Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ. 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, +992934884838, coordin@yandex.ru



Подпись Исобаев М. Дж. - заведующий  
старший инспектор о/к Рахимова