

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Гордєєвої І.О. на тему: «Реактивність *N*-оксильних радикалів в реакціях відриву *H*-атома від молекул бензилових спиртів», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» зі спеціальності 102 «Хімія»

Обґрунтування вибору теми дослідження. Окиснення органічних сполук молекулярним киснем з використанням органічних каталізаторів – *N*-гідроксиїмідів – є ефективною стратегією синтезу оксигенвмісних речовин як з екологічної, так і з економічної точки зору. Активація *C-H* зв'язків субстратів шляхом відриву *H*-атома нітроксильними радикалами, які утворюються *in situ* з *NOH*-сполук, дозволяє здійснювати селективну функціоналізацію органічних молекул.

Незважаючи на швидке зростання робіт у цьому напрямку, для масштабування та широкого використання процесів за участю *N*-гідроксиїмідів необхідне комплексне дослідження реакційної здатності реагентів та інтермедіатів. Актуальним питанням є також визначення чинників, що сприяють високій селективності процесів, висвітленню механізмів елементарних стадій складного багатостадійного механізму. Отже, вивчення таких реакцій дає змогу одержати дані для оптимізації і вдосконалення практично важливих технологічних процесів.

Але експериментальне дослідження кінетики радикальних реакцій переносу атома Гідрогену (НАТ) є нетривіальною задачею через високу швидкість та низьку селективність, і, у багатьох випадках, неможливість безпосередньо слідкувати за нестабільними радикалами. Ця проблема може бути вирішена шляхом підбору структурних дескрипторів, експериментальних або розрахованих, які кількісно корелюють з реактивністю реагентів. Використання дескрипторів дозволяє прогнозувати швидкості реакцій за допомогою кореляційних або регресійних моделей. Такі підходи представляють широкий науковий інтерес, оскільки розкривають взаємозв'язок між структурою і хімічною активністю, що має вирішальне значення для дизайну нових каталізаторів.

Наукова новизна. Гордєєвою І.О. вперше проведено комплексне систематичне дослідження реакцій відриву атома Гідрогену нітроксильними радикалами від *C-H* зв'язків бензилових спиртів. Вперше отримано масив констант швидкості для досліджуваних реакцій. Показано, що введення замісників у молекули субстрату та нітроксильного радикала суттєво впливають на швидкість НАТ реакцій.

Проведено квантово-хімічні розрахунки з оптимізації геометрії та розподілу спінової заселеності у нітроксильних радикалах різної структури. Встановлено, що висока спінова заселеність на атомі Оксигену фрагменту $>N-O^{\bullet}$ збільшує константу швидкості в НАТ реакціях.

Встановлено дескриптори, які визначають реактивність нітроксильних радикалів і бензилових спиртів у реакціях переносу атома Гідрогену. Вперше запропоновано прогностичну регресійну модель для розрахунку констант

швидкості НАТ реакцій між *N*-оксильними радикалами та пара-заміщеними бензиловими спиртами з використанням трьох структурних дескрипторів.

Теоретичне і практичне значення результатів дослідження. У дисертаційному дослідженні виконано великий об'єм експериментальної роботи, проведено квантово-хімічні розрахунки, отримано нові цікаві наукові результати, які мають безумовну теоретичну і практичну значимість. Отриманий масив констант швидкості реакцій розпаду нітроксильних радикалів та реакцій взаємодії між заміщеними бензиловими спиртами та нітроксильними радикалами мають важливе значення для подальших фундаментальних та прикладних досліджень каталітичних окиснювальних процесів. Результати досліджень дозволяють запропонувати структурні модифікації органічних каталізаторів – NOH-сполук, які спроможні привести до підвищення їх реакційної здатності в процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри біофізичної хімії і нанобіотехнологій у лабораторному практикумі з дисципліни циклу фахової підготовки «Активні форми кисню» (акт №13-18/12.0-24 від 30.11.2018 р.)

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій. Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації Гордєєвої І. О., є добре обґрунтованими. Пункти наукової новизни достатньо підтверджені результатами досліджень. Достовірність наукових положень і результатів не викликає сумнівів і базується на поєднанні експериментальних фізико-хімічних методів дослідження і квантово-хімічних розрахунків, а також їх порівнянням з даними інших дослідників. Переконливим підтвердженням рівня обґрунтованості і достовірності наукових положень і висновків є публікація отриманих результатів у міжнародних наукових фахових виданнях, які рецензуються провідними світовими науковцями.

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Kushch, O. V.; **Hordieieva, I. O.**; Zosenko, O. O.; Shendrik, A. N. Comparison of *N*-hydroxy compounds as mediators in laccase-catalysed decolorization of Indigo Carmine. *ChemistrySelect*, **2019**, 4 (13), pp 3905–3913. doi.org/10.1002/slct.201803811 (Здобувач взяла участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків та основних положень, підготовці матеріалів статті до друку)
2. Kushch, O. V.; **Hordieieva, I. O.**; Novikova, K. V.; Litvinov, Y. E.; Kompanets, M. O.; Shendrik, A. N.; Opeida, I. A. Kinetics of *N*-oxyl radicals' decay. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85 (11), pp 7112–7124. doi.org/10.1021/acs.joc.0c00506 (Здобувач взяла участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків підготовці матеріалів статті до друку)

3. Kushch, O. V.; **Hordieieva, I. O.**; Kompanets, M. O.; Zosenko, O. O.; Opeida, I. A.; Shendrik, A. N. Hydrogen atom transfer from benzyl alcohols to *N*-oxyl radicals. Reactivity parameters. *J. Org. Chem.*, **2021**, 86 (5), pp 3792–3799. doi.org/10.1021/acs.joc.0c02595 (Здобувач взяла участь у доборі та аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні висновків підготовці матеріалів статті до друку)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Гордєєва, І. О.; Куш, О. В.; Компанець, М. О.; Шендрік, О. М.; Опейда, Й. О. Активність аміноксильних радикалів в реакціях відриву атома водню від а-С-Н зв'язків у спиртах. Тези доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2018, с 43.
2. **Hordieieva, I. O.**; Zosenko, O. O.; Kushch, O. V.; Shendrik, A. N. Biotransformation of indigo carmine using laccase and mediators – 1-hydroxybenzotriazole and violuric acid. Тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2018», 23–25 квітня 2018 р. Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, **2018**, с 138.
3. Zosenko O. O.; **Hordieieva I. O.**; Kushch O. V.; Shendrik A. N. Oxidation of indigo carmine using laccase-mediator system. Тези доповідей II Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 16 травня 2018 р. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, **2018**, с. 30.
4. **Hordieieva, I. O.**; Kushch, O. V.; Shendrik, A. N.; Kompanets, M. A. Activation of lignin alcohol groups by the benzotriazoline-*N*-oxyl radical. Тези доповідей XIX Міжнародної наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 22–24 травня 2018 р. Київ: Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова, **2018**, с 136.
5. Гордєєва, І. А.; Зосенко, О. А. Влияние структуры медиатора на эффективность окисления индигокармина лакказо-медиаторной системой. Тези доповідей XX наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії», 27–28 вересня 2018 р. Одеса, **2018**, с 5.
6. **Hordieieva, I. O.**; Andriev, A. V.; Kushch, O. V.; Kompanets, M. O.; Litvinov, Y. E., Opeida, I. O. Reactivity of phthalimide *N*-oxyl radicals toward the C-H bond of benzyl alcohol. Тези доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 19–21 березня 2019 р. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, **2019**, с 109.
7. **Hordieieva, I. O.**; Zosenko, O. O.; Kushch, O. V.; Shendrik, A. N. Comparing reactivity of phthalimide-*N*-oxyl and quinolineimide-*N*-oxyl radicals toward the C-H bonds of substituted benzyl alcohols. Тези доповідей III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25–27 березня 2020 р. Вінниця:

ДонНУ імені Василя Стуса, 2020, с 107.


Особистий внесок здобувача. Всі наукові статті та тези доповідей на науково-практичні конференції підготовлено за безпосередньою участю здобувачки разом зі співавторами. Огляд та аналіз літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих результатів, формулювання висновків та основних положень належать автору.

Дисертаційна робота Гордєєвої І.О. відповідає вимогам п. 10 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р., № 167, виконана здобувачкою самостійно, містить нові науково обґрунтовані результати проведеного дослідження теоретичного та практичного спрямування, що мають істотне значення для галузі знань 10 «Природничі науки».

На підставі вищенаведеного дисертацію ГОРДЄЄВОЇ Ірини Олександрівни за темою «Реактивність *N*-окисильних радикалів у реакціях відриву Н-атома від молекул бензилових спиртів» **рекомендовано** до захисту на здобуття ступеня доктора філософії у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензенти:

професор кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії
Донецького національного університету
імені Василя Стуса
доктор хімічних наук, професор



І. В. ШПАНЬКО

завідувач науковою частиною
Донецького національного університету
імені Василя Стуса
кандидат хімічних наук, доцент




С. В. РАДІО

03.03.2021 р.

