

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Леденьової Оксани Петрівни

«СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

N-АЦИЛ- I N-[АРИЛСУЛЬФОНІЛІМІНО(МЕТИЛ, ФЕНІЛ)МЕТИЛ]-
1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ»

представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
фахом 02.00.03 - органічна хімія

Дисертаційна робота Леденьової О.П. присвячена синтезу та вивченю властивостей N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил-1,4-бензохінонмоноімінів. Завдяки високій реакційній здатності та відносної стабільності при зберіганні хіоніміни та їх похідні є досить привабливими об'єктами для вивчення механізмів реакцій хиноїдних сполук. Похідні хіонімінів відомі як біологічно активні сполуки та входять до складу об'єктів, які мають практичне значення (барвники, джерела струму, аналітичні реагенти, засоби боротьби зі шкідниками та інші). Дослідження реакційної здатності таких сполук є важливим з синтетичної та теоретичної точки зору, тому що, як відомо, властивості хіонімінів суттєво залежать від природи замісників біля зв'язку C=N. Реакційна здатність N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил-1,4-бензохінонмоноімінів вивчена недостатньо, тому її вивчення та порівняння з структурними аналогами – N-ацил-1,4-бензохінонімінами має велике теоретичне значення, а реакції таких хіонімінів з різноманітними реагентами дозволяють отримати перспективні біологічно активні сполуки. Все це свідчить про те, що тему дисертаційної роботи Леденьової О.П. варто визнати актуальною як у теоретичному, так і в практичному сенсі.

Дисертаційна робота Леденьової О.П. викладена на 285 сторінках (у тому числі 8 сторінок таблиць, 5 сторінок рисунків, 100 сторінок додатків, 21 сторінка бібліографічних посилань). і складається з вступу, чотирьох

розділів, експериментальної частини, висновків, списку використаних літературних джерел, що нараховує 188 найменувань та додатків. В додатках наведено таблиці з основними характеристиками отриманих сполук, результати рентгеноструктурного аналізу та спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C . Дослідження виконувалися відповідно до планів Міністерства освіти і науки України. Основний зміст дисертації відображеній в 9 статтях, надрукованих в профільних журналах, в тому числі 4 закордонних, які входять до наукометрічних баз, і повідомлених на багатьох міжнародних конференціях.

У введенні автором стисло обґрутована актуальність дисертаційної роботи, сформульована її мета і завдання, відображена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів.

В літературному огляді, викладеному на 25 сторінках, автором проаналізовано стан наукової проблеми та окреслені основні методи синтезу цільових сполук та їх відомі властивості. Детально розглянуті реакції з роданід іоном, арилсульфіновими кислотами, хлороводнем та галогенами. Зроблені висновки з огляду літературних джерел дозволили автору окреслити невирішені проблеми.. Слід однак зауважити, що наведення великої кількості сполук в літературному огляді (стор.14) не є доречним, тим більш, що автором наведені посилання на відповідні статті. Ретельно розглянуті літературні джерела щодо структурних особливостей N-ацил-1,4-бензохіонімінів за даними РСА дозволили автору окреслити наявні проблеми їх будови. Незрозумілим є, однак, висновок автора (стор.18) на основі даних РСА про те, що сполуки (1.3г та 1.24в) – структурні аналоги. Твердження автора щодо того, що антибактеріальна активність сульфаніламідних препаратів обумовлена наявністю сульфоніламідного фрагменту (стор.4) є помилковим. Антибактеріальна активність пов'язана з наявністю сульфаніламідного фрагменту, якого немає серед структур об'єктів дослідження.

Другий розділ дисертаційної роботи Леденьової О.П. присвячено синтезу та вивченню спектральних і структурних особливостей N-ацил- та N-

[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіонмоноімінів. Автором синтезовано низку нових сполук цього класу. Нажаль автором не зроблено узагальнення умов синтезу в залежності від їх будови (на стор.41 констатується, що «подбір окислителя при получении соответствующих N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов необходимо проводить в каждом случае индивидуально»). Серед досягнень автора слід відзначити ретельні дослідження будови синтезованих сполук як за даними РСА, так і квантово-хімічних розрахунків.

Третій розділ дисертаційної роботи Ледєньової О.П. присвячено дослідженню особливостей реакцій N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіонмоноімінів з роданідом калію, арилсульфінатами натрію, галогенами та галогеноводніми. Цей розділ слід вважати ключовим в дисертаційній роботі як за обсягом так і за насиченістю новими експериментальними даними. Автором досліджена реакція з роданідом калія та за допомогою спектроскопії ЯМР доведено, що в результаті реакції утворюються як продукти приєднання роданід іона по атому Нітрогена, так і по атому Сульфура. За допомогою квантово-хімічних розрахунків та з застуванням літературних даних зроблено висновок, що реакція йде за орбітальним контролем (по атому Сульфура) та зарядовим (по атому Нітрогену). Це узгоджується з літературними даними, але автор не приймає до уваги той факт, що N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіонмоноіміни мають досить високий редокс потенціал, а редокс потенціал утворення родану приблизно дорівнює потенціалу йоду. Тому було б доречно розглянути можливість відновлення хіонімінів роданід іоном з наступним родануванням відновлених форм. Крім того, твердження про те, що в реакцію вступає роданід аніон, а не родановоднева кислота не є переконливим. Оцтова кислота є диференціючим розчинником для кислот і ймовірно родановоднева кислота існує в такому розчині в недисоційованій формі. Тому треба було б розглянути можливість участі в реакції протонованих форм хіонімінів.

В розд.3.2 розглянуто взаємодію N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіономоімінів з арилсульфінатами натрію. Автором синтезована велика кількість нових сполук, переконливо доведена їх будова и зроблені деякі висновки щодо механізму та регіоселективності процесу. Слід, однак, зазначити, що вперше аніон радикали хіонімінів в реакції з арилсульфінатом натрію (в апротонному середовищі) були зафіковані методом ЕПР в 1986 році автором відгуку та Нічволодою В.М. Тоді ж було зроблено припущення щодо можливості перебігу реакції за іон-радикальною схемою. Але відсутність прямих даних щодо утворення аніон радикалів в протонних розчинниках залишає цю схему лише імовірною.

Грунтовно досліджена автором в розд.3.3 реакція N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіономоімінів з хлоро(бромо)воднем дозволила автору синтезувати нові сполуки та зробити на основі квантовохімічних розрахунків висновки щодо факторів, які впливають на регіоселективність процесу. З більшістю висновків автора можна погодитись, але деякі з них викликають подив. Наприклад, на стор.77 утворення структури К з структурою Л потребує рекомбінації двох радикалів, що не є імовірним. До того ж утворення аніон радикалу хіоніміна в реакції з хлорид іоном викликає сумнів. Слід відзначити великий обсяг експериментальних досліджень та велику кількості вперше синтезованих автором сполук, одержаних за реакцією N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил-1,4-бензохіономоімінів з хлором та бромом (розд.3.4). Ця частина роботи виконана на дуже високому експериментальному рівні. Будова одержаних продуктів доведена методами ІЧ, ЯМР спектроскопії та для деяких (ключових) сполук – методом РСА та не викликає сумнівів.

Четвертий розділ дисертаційної роботи Леденьової О.П. присвячено дослідженню процесів ізомерізації N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил-1,4-бензохіономоімінів. Автором виконо великий обсяг

експериментальних та теоретичних досліджень, які гармонічно доповнюють одне одного. Зважаючи на те, що об'єкти дослідження є дуже «важкими» для таких експериментів, досягнення автора слід визнати дуже значими. Зроблені висновки обґрунтовані та переконливі.

Експериментальна частина дисертаційної роботи викладена ґрунтовно, що дозволяє оцінити умови одержання та доведення структури синтезованих сполук. Додатки дозволяють веріфікувати вірогідність структур одержаних автором сполук та зроблених висновків.

Слід зробити деякі загальні зауваження щодо роботи. Автором помилково передставлено місцями предмет та об'єкт дослідження. В роботі розглядається велика кількість механізмів реакцій, але не зроблено жодної спроби експериментально довести хоча б частину реакційної схеми. Квантовохімічні розрахунки дозволяють зробити припущення, але їх треба доводити експериментально (так як було зроблено автором в розд.4).

Висновки, наведені наприкінці дисертаційної роботи, правильно відбивають досягнення здобувача.

Оцінюючи дисертацію в цілому, слід зазначити, що вона виконана на високому теоретичному й експериментальному рівні, отримані результати відрізняються новизною й нетривіальні, автор володіє синтетичним і теоретичним апаратом органічної хімії та правильно його використовує. Зміст роботи викладено стисло, її легко читати та аналізувати. Особливо слід відзначити велику кількість сполук, які були одержані автором вперше. Використані в роботі інструментальні методи дослідження виконані на високому рівні, їх застосування обґрунтовано та правильно інтерпретовано.

Висловлені зауваження не носять принципового характеру, а відзначенні недоліки не знижують загальної цінності представленої наукової праці.

Автореферат відповідає змісту дисертації. Матеріал дисертаційної роботи досить повно відбитий в опублікованих роботах.

В цілому дисертаційна робота Лєденьової О.П. «Синтез, структура та реакційна здатність N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил-1,4-

бензохінонмоноімінів”, являє собою закінчену науково-дослідну роботу, відповідає вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. № 567, щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.03 - органічна хімія, а її автор заслуговує присудження ступеня кандидата хімічних наук.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,
провідний науковий співробітник
кафедри технології органічних речовин
та фармацевтичних препаратів
ДНВЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»



Бурмістров К.С.

Підпис Бурмістрова К.С., засвідчує
к.т.н., учений секретар ДНВЗ
«Український державний хіміко-
технологічний університет»



Охтіна О.В.

Відгук надійшов до спеціалізованої
вченої ради №08.078.03 06.06.2016р

Вченій секретар
спецради №08.078.03 