

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Авдєєнка Анатолія Петровича**
«*Активований стерично напруженний зв'язок C=N в N-заміщених n-хіонімінах*», подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Актуальність роботи. Дисертаційна робота виконана в області хімії хіонів, зокрема, N-заміщених *n*-хіонімінів, особливістю будови яких є активований стерично напруженний зв'язок C=N, що обумовлено наявністю замісників в обидвох *ортого*-положеннях. Такі хіоніміни і стали предметом дослідження.

Широкий спектр практичного використання *n*-хіонімінів у різних галузях народного господарства, медичної хімії, фармації обумовлює велику увагу, яку приділяють хімії N-заміщених *n*-хіонімінів у наукових дослідженнях. Чимало наукових груп вивчали реакційну здатність N-заміщених *n*-хіонімінів і, як видно з цієї дисертації, такі роботи продовжуються і тепер. Для названих сполук характерною є висока реакційна здатність та різновидність хімічних реакцій, у які вони вступають. Тут варто відзначити реакції 1,6-, 6,1-, 6,3-, та 1,4-нуклеофільного присадження, у яких хіоїдна структура трансформується в ароматичну. На регіонаправленість реакцій N-заміщених *n*-хіонімінів значною мірою впливає стеричний фактор. Саме тому актуальним та науково-обґрунтованим є вивчення закономірностей та особливостей перебігу реакцій N-заміщених *n*-хіонімінів з об'ємними замісниками в обидвох *ортого*-положеннях хіоїдного ядра, що стало б вагомою базою для отримання сполук хінолідної будови.

Дисертаційна робота виконувалась у руслі науково-дослідних, у тому числі держбюджетних, тем кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії, м. Краматорськ.

Наукова новизна. У дисертаційній роботі відкрито явище стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хіонімінах з двома замісниками в *ортого*-положеннях до імінного атома вуглецю та в полігалоїдних

циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках на їх основі, виявлено незвичний напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до *n*-хіонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N та встановлено основні закономірності цих процесів. Вперше встановлена наявність стерично напруженого зв'язку C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *n*-хіонімінів та з'ясовано його вплив на хімічні властивості. Зокрема, вивчено вплив цього зв'язку на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хіонімінів та на напрямок реакцій N-арилсульфоніл-*n*-хіонімінів з низкою реагентів різної природи. Показано, що при взаємодії N-заміщених *n*-хіонімінів, які містять стерично напруженій зв'язок C=N, зі спиртами утворюються продукти хінолідної будови. З'ясовані особливості перебігу реакцій галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохіонімінів з врахуванням різних процесів, що відбуваються при цьому.

Виявлено вплив стерично напруженого зв'язку на Z,E-ізомеризацію N-заміщених *n*-хіонмоноімінів. Визначено характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*-хіонмоно- і діймінів в умовах мас-спектрометричних досліджень. Встановлено, що стерично напруженій зв'язок проявляється в N-заміщених *n*-хіонімінах за наявності у молекулі валентного кута C=N-X, більшого за 130 градусів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, їх достовірність. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконані належному науковому рівні з використанням сучасних методів органічного синтезу та фізичних методів дослідження хімічних сполук, включаючи органічний синтез, тонкошарову хроматографію, елементний аналіз, спектральні методи (ІЧ; УФ; ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P ЯМР-спектроскопія, мас-спектрометрія), рентгеноструктурний аналіз, квантово-хімічні розрахунки, вольтамперометрію.

Усі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях, доказі будови нових сполук,

логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними. Висновки дисертаційної роботи відповідають поставленим завданням.

Теоретичне і практичне значення роботи.

Теоретичне значення роботи полягає у нових знаннях, що стосуються хімії хіонів і хіноїдних сполук. Дисертант отримав великий масив нових експериментальних даних, які дозволили зробити теоретичні висновки та узагальнення. Основним практичним доробком дисертаційної роботи можна вважати внесок у сучасну синтетичну органічну хімію, зокрема, розвинута хімія хіонімінів. Крім того, встановлена біологічна активність низки сполук. Серед синтезованих речовин виявлено кислотно-основні індикатори, агенти вулканізації та модифікації каучуків, інгібтори корозії, добавки до мастил, тощо.

Структура і обсяг роботи. Дисертація побудована класично для робіт з органічної хімії і містить вступ, 7 розділів, висновки, список літератури, що нараховує 474 посилань, 169 таблиць та 70 рисунків, додатки. Загальний обсяг дисертації 459 сторінок.

Огляд літературних джерел (перший розділ) у представлений роботі присвячений реакційній здатності N-заміщених *n*-хіонімінів. Опрацьована також наявна інформація щодо сфери використання *n*-хіонімінів. Для літературного огляду автор використав як класичні, так і нові літературні джерела та публікації. Розділ достатньо насычений інформацією з даної тематики.

У другому розділі дисертант описав дослідження, що стосуються гідрогалогенування N-заміщених-1,4-хіонімінів. Встановлено, що гідрогалогенування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів відбувається як 1,4-приєднання. Виконано квантово-хімічні розрахунки, які дозволяють визначати місце входження атома галогену у хіонімінне ядро, що є важливим для отримання хіонімінів з двома атомами галогену в *ортоположеннях* до імінного атома вуглецю.

У третьому розділі автор описав результати дослідження реакцій галогенування незаміщених та алкілзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохіонімінів та відповідних відновлених форм і вивчив можливість одержання 3,5-дигалогензаміщених *n*-хіонімінів, що можуть містити стерично напруженій зв'язок C=N.

Четвертий розділ присвячений з'ясуванню ролі процесів дегідрогалогенування у ході галогенування заміщених *para*-хіономоноімінів. Виявлено чинники, що впливають на стабільність і, відповідно, на напрям дегідрогалогенування.

У п'ятому розділі розглянута реакційна здатність циклогексенових полігалоїдних сполук на основі N-арилсульфоніл-1,4-хіонімінів. Варто відзначити, що це є новий клас сполук і вони здатні до спонтанного поділу на оптичні ізомери.

У шостому розділі обговорено стеричний вплив замісників в *ортоположеннях* до імінного атома вуглецю, що дає змогу прогнозувати наявність активованих стерично напруженіх зв'язків в N-заміщених хіонімінах. Вивчено вплив такого зв'язку на реакційну здатність *n*-хіонімінів, Z,E-ізомеризацію, окисно-відновні потенціали та спектральні характеристики.

Сьомий розділ містить експериментальну частину, де описані детальні методики синтезу, фізико-хімічні характеристики та спектральні дані синтезованих сполук. Крім того, більша частина цих даних винесена у додаток.

За обсягом та якістю досліджень ця робота цілком відповідає рівню докторської дисертації.

Повнота опублікування результатів дисертації у наукових фахових виданнях. Всі положення дисертаційної роботи достатньо трунтовно висвітлено у 59 статтях у фахових журналах, які відповідають спеціальності 02.00.03 – органічна хімія., у тому числі – у 47 статтях у зарубіжних журналах, що індексуються наукометричними базами, а також у двох монографіях, восьми патентах України та тезах доповідей.

Автореферат за змістом відповідає дисертації та відображає суть роботи.

Зauważення

На стор. 112 йдеться про те, що була досліджена залежність потенційної енергії молекули і її теплоти утворення від величини кута C=N–X та були розраховані криві потенційної енергії і теплоти утворення для сполук 2.1–2.10. Слід було навести хоча б одну криву потенційної енергії.

У роботі автор обговорює регіоспецифічність реакції галогенування досліджуваних сполук. Регіоспецифічність чи регіоселективність? Крім того, як видно з наведеного матеріалу, ці реакції можуть проходити за участю різних зв'язків C=C у хіноїдному ядрі.

Автор визначив, що серед напівемпіричних методів для цілей роботи більш придатним є РМЗ, але згодом (с. 189) використовував розрахунки методом МО АМ-1. Якою була причина переходу на інший метод?

У роботі окремо наведено дані щодо гідрогалогенування 3-метилзаміщених хіонімінів 3.11а–в (с. 138) та гідрохлорування 3-метилзаміщеного хіоніміну 2.58 (121). Краще було б їх поєднати.

Схема 5.33, де розглянуто механізм дегідрогалогенування, практично відтворює схему 4.6 (це ж стосується схем 5.34 і 4.7, 5.35 і 4.8). Мабуть, варто було об'єднати ці дані.

На стор. 190 автор пише що «утворений карбаніон має низький бар'єр інверсії». Незрозуміло про яку інверсію йдеться; якщо про атому азоту, то треба було це вказати.

Невдала нумерація сполук 3.1–3.7. Послідовність нумерації не відповідає а ні послідовності наведення сполук за текстом, а ні за схемами. На схемі не наведено утворення всіх продуктів хлорування хіоніміну 3.1, наприклад, 3.2а,б, що ускладнює сприйняття матеріалу.

У роботі трапляються описки та дрібні помилки. Слід уникати формулювання “у присутності” (за наявності). На стор. 131 до загальної

назви «ацил» помилково включено замісник ArSO_2 . На стор. 216 сполуки 6.28, 6.29, 6.30 (схема 6.4) ідентичні до 6.20, 6.21, 6.22 на схемі 6.1. На стор. 249 на схемі у структур немає замісників в хіноїдному ядрі, і вказано, що це структури 6.104к–м, але на схемі (6.19) на стор. 247 ці сполуки мають замісники в хіноїдному ядрі.

Зауваження не є суттєвими і не впливають на позитивну оцінку роботи, а також на теоретичну та практичну значимість одержаних результатів.

Одержані дисертантом теоретичні засади та методики синтезу можуть знайти практичне використання в університетах, наукових та галузевих установах, які займаються органічним синтезом, пошуком нових матеріалів та біологічно-активних речовин.

Вважаю, що за актуальністю та новизною одержаних результатів, їх практичним значенням дисертаційна робота «Активований стерично напруженій зв'язок C=N в N-заміщених *n*-хіонімінах» відповідає вимогам до докторських дисертацій, викладених у п.п. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 та № 567 від 27.07.2016), а її автор Авдєєнко Анатолій Петрович, заслуговує присудження ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

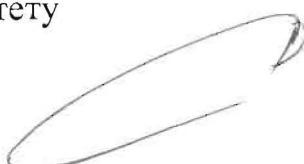
Офіційний опонент
доктор хімічних наук, професор
завідувач кафедри органічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка



М.Д. Обушак



Підпис М. Д. Обушака засвідчує:
Декан хімічного факультету
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



Г. С. Дмитрів