

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Авдєєнко Анатолія Петровича  
„Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених п-  
хіонімінах”, що подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

### 1. Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота Авдєєнко Анатолія Петровича викладена на 651 сторінці машинописного тексту, включаючи титульний лист, зміст (4 стор.), 196 схем, 169 (28) таблиць, 70 (43) рисунків, список використаних літературних джерел (474 найменувань, 43 стор.) та 10 додатків (194 стор.).

### 2. Актуальність теми

Значна увагу, яка приділяється хімії N-заміщених *n*-хіонімінів, обумовлена застосуванням *n*-хіонімінів як аналітичних реагентів, хімічних і біологічних сенсорів, фармакологічних препаратів, пестицидів, барвників, вулканізуючих і модифікуючих агентів каучуків, в кольоровій фотографії, в фарбах для волосся, в молекулярних комп’ютерах тощо. N-заміщені *n*-хіоніміни характеризуються широким спектром хімічних реакцій. Цікавим виявилося відкриття нових напрямків в перебігу реакцій, в тому числі і дуже рідкісних реакцій 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. Вивчення теоретичних засад незвичайного перебігу реакцій N-заміщених *n*-хіонімінів є актуальною проблемою, що дає можливість отримувати сполуки хінолідної будови, які є біологічно активними речовинами.

Кафедрою хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії Міністерства освіти і науки України накопичений значний досвід з синтезу і дослідження властивостей хіонімінів, тому включення даної роботи до завдань держбюджетних тем МОН України лише підкреслює її важливість і своєчасність, що є додатковим підтвердженням її актуальності.

### **3. Мета дослідження, вибір об'єктів і методів**

Метою роботи у формульованні автора є вивчення явища стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хіонімінах і полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках, включно з прогнозуванням активованого стерично напруженого зв'язку (ACH3) C=N, незвичного напрямку реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *n*-хіонімінів з ACH3 C=N з утворенням сполук хінолідної будови та встановлення закономірностей структурних, спектральних та фізико-хімічних характеристик розглянутих сполук. Відповідно до мети було поставлено задачі дослідження.

Об'єктами дослідження обрані N-заміщені 1,4-хіоніміни та напівхіноїдні сполуки на основі N-заміщених 1,4-хіонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N. Предметом дослідження є прогнозування присутності активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *n*-хіонімінах та напівхіноїдних сполуках на їх основі, відмінність реакційної здатності хіонімінів з ACH3 C=N від інших хіонімінів, особливості будови, спектральних характеристик та фізико-хімічних характеристик хіонімінів з ACH3 C=N.

### **4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна**

Дисертантом вперше розроблено методи прогнозування наявності активованого стерично напруженого зв'язку в N-заміщених *n*-хіонімінах за прецизійними атомно-молекулярними моделями “Tartu Models” та квантово-хімічними розрахунками. Встановлено, що в N-заміщених *n*-хіонімінах ACH3 C=N проявляється, коли валентний кут атому Нітрогену (C=N-X) становить більше 130 град; при валентному куті більше 145 град хіоніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання є неможливим.

Вперше виявлені структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-заміщених *n*-хіонімінів з ACH3 C=N та досліджено Z,E-ізомерізацію N-заміщених *n*-хіонмоноімінів та вплив наявності ACH3 C=N на

процес *Z,E*-ізомерізації. Вперше досліджено вплив наявності АCHЗ C=N на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хіонімінів.

Встановлено, що присутність АCHЗ C=N змінює напрямок реакції N-арилсульфоніл-*n*-хіонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами – незважаючи на стеричні утруднення, реакції переважно відбуваються за схемами 1,2-нуклеофільного приєднання (1,2-приєднання-елімінування) до активованого зв'язку C=N. Взаємодія N-заміщених *n*-хіонімінів з АCHЗ C=N зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

За результатами квантово-хімічних розрахунків визначено орієнтацію входження атому галогену в хіноїдне ядро N-заміщених *n*-хіонімінів у процесі гідрогалогенування.

Без сумніву, встановлені закономірності протікання реакцій N-арилсульфоніл-*n*-хіонімінів з АCHЗ C=N дають змогу прогнозувати хімічну поведінку в подібних системах і сприяють розвитку нових синтетичних методів утворення сполук хінолідної будови.

Одержані експериментальні дані мають практичне значення, оскільки дозволили розробити на основі N-арилсульфоніл-1,4-хіонімінів середньо- та високотемпературні мастила для важконавантажених вузлів тертя кочення та ковзання, мастильно-охолоджуючі рідини та технологічні середовища для лазової обробки важкооброблюваних металів та сплавів. Серед досліджуваних N-заміщених *n*-хіонімінів виявлені кислотно-основні індикатори, агенти вулканізації та модифікації каучуків.

В роботі поданий великий обсяг експериментального матеріалу, отриманого з використанням органічного синтезу, фізико-хімічних методів дослідження структури сполук, а також наведені результати квантово-хімічних розрахунків з використанням сучасних методів моделювання. Це дає підставі стверджувати про достовірність наведених у роботі даних. Наукові положення, сформульовані в дисертації, є теоретично обґрунтованими, підтверджуються експериментами й узгоджуються з літературними даними.

## 5. Критичний огляд дисертації

Дисертація має традиційну структуру, складається зі вступу, семи основних розділів, має висновки, список використаних джерел та додатки. У вступі досить чітко сформульовано мету роботи, читачеві зрозуміла її важливість та відповідність поставлених завдань рівню докторської дисертації у галузі хімічних наук.

Дисертантом проведено детальний літературний огляд, у якому критично проаналізовано матеріал публікацій, присвячених реакційній здатності N-заміщених *n*-хіонімінів. Особлива увага приділена реакціям з нуклеофілами. Аналіз літературних джерел дозволив автору сформулювати основні задачі роботи і довести необхідність проведення досліджень у вираному напрямку. Дисертантом проведено обґрунтування застосованих методів дослідження та вибору об'єктів дослідження.

Другий розділ присвячено експериментальному і квантово-хімічному дослідженням механізму гідрогалогенування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохіономоноімінів. Встановлено, що гідрогалогенування відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання незалежно від замісників в хіоїдному ядрі. Гідрохлорування перебігає за іонним механізму, а гідробромування – одночасно за іонним і радикальним.

У третьому розділі встановлено основні закономірності взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохіономоноімінами. Так, приєднання галогенів в хіоїдне ядро *para*-хіономоноімінів відбувається за зв'язком, що містить донорний замісник. Показано, що несиметричнозаміщені *para*-хіономоноіміни, в яких спостерігається інверсія атому Нітрогену, приєднують молекулу галогену регіоспецифічно, виключно за менш просторово утрудненим зв'язком C=C хіоїдного ядра. Встановлено шляхи постадійної взаємодії галогенів з N-заміщеними *para*-хіономоноімінами. Вперше виділені циклогексенові структури – продукти приєднання однієї молекули галогену за зв'язком C=C хіоїдного ядра *para*-хіономоноімінів. Доведено, що дані структури можуть

зазнавати в подальшому в залежності від природи розчинника прототропне перегрупування з утворенням амінофенолу або піддаватися регіоселективному дегідрогалогенуванню з утворенням хіонімінів.

Четвертий розділ містить аналіз процесу дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених *n*-хіономоноімінів. Встановлено, що на процес дегідрогалогенування впливає і електронний характер і положення замісників в хіноїдному ядрі, в разі арилсульфонілпохідних дегідрогалогенування відбувається тільки при наявності в ядрі циклогексеної структури донорних замісників в *ортого*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону. На процес дегідрогалогенування впливає і просторове розташування атому Гідрогену біля  $sp^3$ -гіbridного атому Карбону. Атом Гідрогену, який відщеплюється, повинен розташовуватися екваторіально, просторове розташування галогену, що відходить, принципового значення не має. На хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур впливає можливість і наявність процесу Z,E-ізомеризації: в разі похідних N-ароїл-1,4-бензохіонімінів, для яких значення бар'єру Z,E-ізомеризації значно менше, ніж для сульфонілпохідних, процес дегідрогалогенування відбувається значно легше.

В п'ятому розділі досліджено реакційну здатність циклогексенових полігалоїдних сполук на основі N-арилсульфоніл-1,4-хіонімінів. Вивчено реакції відновлення, дегідрогалогенування, реакції з N-вмісними гетероциклами, арилсульфіновими кислотами, тозилгідразином, азидною кислотою. Проаналізовано оптичну активність циклогексенових напівхіноїдних сполук.

Шостий розділ містить результати експериментального дослідження структурних особливостей, хімічної активності, особливості спектрів ПМР і ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-заміщених *n*-хіонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N. Вивчено процеси Z,E-ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохіонімінах. Знайдено окисно-відновні потенціали *n*-хіонімінів з АCHЗ C=N. Проведено реакції зі спиртами, первинними ароматичними амінами,

гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами і фосфінітами. Встановлено, що, стерична напруга в N-арилсульфонілпохідних 1,4-бензо-(нафто)хіономоногідіїніах і в напівхіноїдних структурах на їх основі реалізується в ряді структурних змін, що підкорюються системним закономірностям. З двох можливих *цис*- і *транс*-ізомерів відносно подвійного зв'язку C=N в ході синтезу завжди утворюється ізомер, в якому мінімізована стерична напруга між сульфонільною групою і замісником при  $\alpha$ -карбоновому атомі хіоїдного циклу відносно імінного зв'язку, безвідносно до інших досліджених структурних особливостей сполук. Найбільше відштовхування забезпечує наявність в  $\alpha$ -положенні об'ємного замісника (атом Хлору або метильна група) в екваторіальній орієнтації, причому відштовхування дихлорметильної групи або ж метилхлорметильного фрагменту при  $sp^3$ -гіbridному атомі Карбону є більшим, ніж від арилхлоридного/арилметильного фрагменту. Наявність монохлорметильної групи в  $\alpha$ -положенні при  $sp^3$ -гіbridному атомі Карбону з аксіальним положенням Хлору практично не викликає помітного відштовхування – його величина є лише трохи більшою, ніж в разі атому Гідрогену у відповідному положенні. Стеричне утруднення в сполуках, що мають об'ємні екваторіально розташовані замісники в обох  $\alpha$ -положеннях, проявляється двома конкуруючими засобами: відхиленням фрагменту C=N–S від площини циклу (при цьому значення торсіонних кутів  $C^2=C^3-C^4=N$  може досягати 36 град, відхиленням атому Сульфуру від площини – 1.69 Å), або/та збільшенням валентного кута C=N–S до величин, близьких до передбачених за «Tartu Models» (132–133 град). Останній спосіб реалізується рідше, і основноючиною для цього можна вважати наявність значного супряження в хіонімінному/хіондімінному циклі, що перешкоджає скручуванню  $\pi$ -системи з відхиленням її від площини.

В сьому розділі описано методики синтезу та очистки речовин, фізико-хімічних методів досліджень, квантово-хімічного моделювання.

## 6. Повнота викладення результатів в опублікованих за участю автора роботах

За темою дисертації опубліковано 59 статей у спеціалізованих журналах, зокрема 47 статей у закордонних журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS, SCOPUS, 26 тез на міжнародних та національних конференціях, 2 монографії, отримано 8 патентів України. Всі основні положення дисертації в повній мірі відображені в опублікованих за участю автора роботах. Результати роботи пройшли достатню апробацію на наукових конференціях різного рівня.

Автореферат дисертації є ідентичним за своїм змістом до основних положень дисертації.

## 7. Зауваження до змісту дисертації

1. На сторінці 112 дисертації зазначено «У зв'язку з цим нами виконано дослідження залежності потенційної енергії молекули (E) і її теплоти утворення ( $\Delta H$ ) від величини кута C=N–X. Були розраховані криві потенційної енергії і теплоти утворення для сполук **2.1–2.10**. Добре було б навести хоча б одну криву потенційної енергії.

2. На сторінці 188 дисертації наведено результати розрахунку зарядів атомів у сполучі **5.63** методом AM-1, але раніше було визначено, що серед напівімпірічних методів більш придатним є PM3.

3. На сторінці 189 дисертації зазначено «Утворений карбаніон має низький бар'єр інверсії». Незрозуміло про яку інверсію йде мова, якщо атому Нітрогену, то треба було це відмітити.

4. Схеми 5.33, 5.34 і 5.35 (стор. 190-191) практично відтворюють схеми 4.6, 4.7 і 4.8 (стор. 162-163), так як розглядається один і той же механізм дегідрогалогенування. Доцільніше було б поєднати розгляд процесів дегідрогалогенування в одному місці.

5. На схемах 6.1 і 6.4 (стор. 214, 215) є ідентичні сполуки з різними номерами. Наприклад, сполука **6.20д** на схемі 6.1 ідентична сполуці **6.28д** на схемі 6.4.

6. В дисертації на сторінці 247 у структур **6.104к–м** немає замісників у хіноїдному ядрі, але на схемі 6.19 (стор. 246) ці сполуки мають замісники у хіноїдному ядрі.

7. Для таблиці на сторінці 88 бажано було б ввести номер і назву.

8. В дисертації (стор. 250) помилково вказано номер сполуки тозиламіно-3,5-дихлорфенолу **6.112**, хоча насправді номер сполуки повинен бути **6.113**.

9. В дисертації є друкарські помилки. Наприклад, „таблица” замість „таблиця” (стор. 153, 189, 197, 358, 360, 364), „потенциали” замість „потенціали” (стор. 26, 315).

10. У додатках бажано наводити назву рисунка під рисунком, а не зверху рисунка.

11. У додатку А наявна технічна помилка у нумерації таблиць. Після таблиці А.9 наведено таблицю А.12 (стор. 467).

12. У додатку Б наведені характеристики синтезованих сполук у текстовому вигляді. Не зрозуміло чому автор дисертації позначив текстовий матеріал як таблиці.

Висловлені зауваження здебільшого мають технічний характер та відбивають суб’єктивну думку опонента і не піддають сумніву принципові положення дисертаційної роботи.

## **8. Висновок про відповідність дисертації вимогам**

На підставі вищевикладеного можна зробити висновок, що дисертаційна робота **Авдєєнко Анатолія Петровича „Активований стерично напружений зв’язок C=N в N-заміщених п-хіонімінах”** за актуальністю, теоретичною і практичною значимістю, науковою новизною, кількістю публікацій у фахових виданнях відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 та 13 „Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від

24 липня 2013 р. №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 та № 567 від 27.07.2016), щодо докторських дисертацій, а її автор **Авдєєнко Анатолій Петрович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент, доктор хімічних наук  
(спеціальність 02.00.03 – органічна хімія),

проректор з наукової роботи

Дніпровського національного університету  
імені Олеся Гончара

С.І.Оковитий

Підпис проректора з наукової роботи

ДНУ Оковитого С.І. засвідчує:

Вчений секретар ДНУ

Т.В.Ходанен

