

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Авдєєнко Анатолія Петровича

**«АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК C=N
В N-ЗАМІЩЕНИХ п-ХІНОНІМІНАХ»,**

що представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Дисертаційна робота присвячена встановленню хімічних властивостей, і фізико-хімічних та спектральних характеристик N-заміщених п-хіонімінів, що мають *активований стерично напруженний зв'язок C=N* (ACH3) внаслідок присутності замісників в обох орто-положеннях до нього. Такі хіоніміни виявляють ряд особливостей за рахунок наявності ACH3 C=N. В результаті збільшення валентного кута C=N-X до 130 град і вище стерично утруднений зв'язок C=N одночасно стає активованим. Реакції нуклеофільного приєднання переважно перебігають за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хіолідної будови.

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і таєні. Сполуки хіонімінної будови зустрічаються в природі і є біологічно активними речовинами. Пара-хіоніміни знайшли використання як аналітичні реагенти, хімічні і біологічні сенсори, фармакологічні препарати, пестициди, барвники, вулканізуючі і модифікуючі агенти каучуків, в кольоровій фотографії, в фарбах для волосся, в молекулярних комп'ютерах тощо. Такий спектр областей використання пара-хіонімінів обумовлює велику увагу, що приділяється хімії N-заміщених n-хіонімінів. Багатьма дослідниками вивчалась і вивчається в теперішній час реакційна здатність N-заміщених п-хіонімінів.

Для N-заміщених n-хіонімінів є характерним широкий спектр хімічних реакцій. Реакції 1,4-, 6,3-, 6,1- та 1,6-нуклеофільного приєднання, що приводять до переходу хіноїдної структури в бензоїдну. Рухомою силою процесу є окисно-відновний потенціал: чим вище ОВП, тем більша схильність хіонімінів до таких реакцій. В реакціях 1,2- і 6,5-приєднання утворюються продукти хіолідної будови, 1,2- і 6,5-приєднання-елімінування – продукти хіноїдної будови. В реакціях 3,4- або 4,3-приєднання за зв'язком C=C хіноїдного ядра (окремий випадок – циклоприєднання) утворюються циклогексенові структури. Відомі також реакції з розривом зв'язку N-R – індофенольна та індоанілінова реакції С.І.Бурмістрова. Слід відзначити, що реакція 1,2-приєднання за зв'язком C=N спостерігається дуже рідко. Одним із факторів, що впливає на напрямок перебігу реакцій N-заміщених n-хіонімінів є стеричний вплив, який, як правило, перешкоджає перебігу реакцій за просторово утрудненим реакційним центром. Винятком є деякі

реакції N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіоніну, що відбуваються за схемою 1,2-приєднання, незважаючи на стеричне блокування атома Нітрогену. Такий незвичний перебіг реакції представляє значний інтерес для відкриття нових напрямків реакцій, в тому числі і дуже рідкісних реакцій 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. В цьому випадку стерично утруднений зв'язок C=N стає одночасно активованим.

З урахуванням окресленого вище, вивчення теоретичних зasad незвичного перебігу реакцій N-заміщених *n*-хіонімінів з об'ємними замісниками в хіоїдному ядрі в обох *ортого*-положеннях до імінного атома Карбону, що дає можливість отримувати сполуки хінолідної будови, є науково обґрунтованим та актуальним.

Дисертаційна робота А. П. Авдеєнко є складовою 14 планових науково-дослідних робіт кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії (м. Краматорськ), і у т.ч. тих, що фінансувалися МОН України в період з 1991 по 2019 роки.

2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертаційній роботі. Достовірність та обґрунтованість результатів і висновків, представлених у роботі, забезпечені коректним застосуванням таких фізико-хімічних методів доведення будови органічних сполук, як органічний синтез, спектроскопія ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, квантово-хімічні розрахунки, тонкошарова хроматографія, вольтамперометричні вимірювання окисно-відновних потенціалів, рентгеноструктурний та елементний аналіз.

Висновки дисертаційної роботи є логічним обґрунтуванням змісту дисертації і відповідають поставленим завданням. Наукова значимість одержаних результатів є незаперечною.

3. Наукова новизна дисертаційних досліджень При вирішенні завдань, які стояли перед дисертантом, одержано нові наукові результати, які за своєю сутністю і змістом повністю відповідають спеціальності 02.00.03 – органічна хімія.

– вперше виявлено незвичний напрямок перебігу реакцій N-заміщених *n*-хіонімінів з двома замісниками в *ортого*-положенні до імінного атому Карбону;

– вперше здійснено прогнозування присутності активованого стерично напруженого зв'язку в N-заміщених *n*-хіонімінах. Показано, що АСНЗ C=N проявляється в N-заміщених *n*-хіонімінах за присутності в молекулі валентного кута C=N-X більше 130 град згідно прецизійних атомно-молекулярних моделей “Tartu Models”;

– вперше проведено квантово-хімічні розрахунки, що дозволили визначати орієнтацію входження атому галогену в хіоїдне ядро, та досліджено гідрогалогенування деяких N-заміщених *n*-хіонімінів;

- вперше вивчено галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохіонімінів з врахуванням присутності різних процесів, а саме: приєднання молекули галогену за зв'язком C=C хіоїдного ядра з утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хіонімінної структури; приєднання молекули галогеноводню, що утворюється при дегідрогалогенуванні циклогексенових структур; про-тотропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра;
- виявлені особливості бромування N-заміщених 1,4-бензохіонімінів і їх відновлених форм;
- вперше виявлені структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР ^{13}C N-заміщених *n*-хіонімінів з ACH3 C=N та досліджено Z,E-ізомерізацію N-заміщених *n*-хіонмоноімінів, вплив присутності ACH3 C=N на процес Z,E-ізомерізації;
- вперше вивчено взаємодію N-заміщених *n*-хіонімінів з ACH3 C=N зі спиртами з утворенням продуктів хінолідної будови;
- вперше досліджено вплив присутності ACH3 C=N на напрямок реакцій N-арилсульфоніл-*n*-хіонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами;
- вперше досліджено вплив присутності ACH3 C=N на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хіонімінів;
- вперше визначені характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*-хіонмоно- і діїмінів в умовах мас-спектрометричних досліджень;
- вперше визначені загальні закономірності в прояві ACH3 C=N в N-заміщених *n*-хіонімінах;
- вперше встановлена присутність ACH3 C=N в напівхіоїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *n*-хіонімінів та вплив на їх хімічні властивості.

4. Теоретичне та практичне значення результатів досліджень. Одержані А.П. Авдеєнко результати мають практичне і теоретичне значення.

Синтезовано велику кількість нових бібліотек різних типів N-заміщених *n*-хіонімінів їх відновлених форм, таким чином, суттєво збагативши синтетичну базу органічної хімії. Виявлені нові напрямки перебігу реакції N-заміщених *n*-хіонімінів з ACH3 C=N з утворенням продуктів хінолідної будови, що є біологічно активними речовинами. Серед досліджуваних N-заміщених *n*-хіонімінів виявлені кислотно-основні індикатори, агенти вулканізації та модифікації каучуків. Виявлені корисні властивості деяких продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-хіонімінів, а саме: продукти реакції з піридинами є ефективними інгібіторами кислотної корозії, продукти реакції з діалкілфосфітами мають високі протизносні та протизадирні властивості, що дозволило розробити на їх основі середньо- та високотемпературні мастила для високонавантажених вузлів тертя кочення та ковзання, мастильно-охолоджуючі рідини та технологічні середовища для лезової обробки важкооброблюваних металів та сплавів.

5. Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. Головні положення дисертації повністю викладені у спеціалізованих фахових виданнях, які відповідають спеціальності 02.00.03 – органічна хімія. За темою дисертації опубліковано 59 статей у спеціалізованих журналах, зокрема 47 статей у закордонних журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS, SCOPUS, 2 монографії, 26 тез на міжнародних та національних конференціях та 8 патентів України.

6. Зміст та оформлення дисертації та автореферату, завершеність дисертації в цілому. Зауваження та побажання.

Дисертація складається зі вступу, 7 розділів (перший розділ – огляд літератури, сьомий розділ – експериментальна частина), основних висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг роботи складає 377 сторінок. Робота містить 196 схем, 169 таблиць та 70 рисунків. Список використаних джерел складає 474 бібліографічних посилання.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ містить історичну довідку та огляд літератури, присвячений реак-ційній здатності N-заміщених *n*-хіонімінів. Розглянута класифікація реакцій нуклеофіль-ного приєднання, розглянуті реакції приєднання O, S, N, Hlg і Р-нуклеофілів, а також реакції нуклеофільного заміщення. Відзначено, що окисно-відновні потенціали є мірою реакційної здатності хіонімінів. Розглянуто квантово-хімічні підходи до опису реакційної здатності хіонімінів. Наведені також сфери використання N-заміщених *n*-хіонімінів.

Другий розділ присвячено гідрогалогенуванню N-заміщених-1,4-хіонімінів. Встановлено, що гідрогалогенування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохіонмоноімінів незалежно від замісників в хіоїдному ядрі відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання. Гідрохлорування відбувається за іонним механізму, а гідробромування – одночасно за іонним і радикальним.

В третьому розділі досліджено галогенування незаміщених та алкілзаміщеніх в хіоїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохіонімінів і їх відновлених форм з огляду на можливість отримання 3,5-дигалогензаміщених *n*-хіонімінів, що можуть мати АСНЗ C=N.

В четвертому розділі розглянуто роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні *n*-заміщених *para*-хіонмоноімінів.

В п'ятому розділі розглянута реакційна здатність циклогексенових поліглайдних сполук на основі N-арилсульфоніл-1,4-хіонімінів.

В шостому розділі спрогнозована присутність АСНЗ C=N і вивчені особливості його прояву в реакційній здатності N-заміщених *n*-хіонімінів.

Сьомим розділом дисертаційної роботи є експериментальна частина, що представлена методиками синтезу, фізико-хімічними характеристиками та спектральними даними синтезованих сполук.

Автореферат дисертації є достатньо інформативним, насиченим схемами та ілюстраціями, що відображають суть синтезу і результати кінетичних та квантово-хімічних досліджень, і повною мірою відповідає змісту роботи.

Зauważення та побажання. Дисертація і автореферат викладені ясно, результати експериментів подані у відповідності до існуючих вимог. Загальна оцінка роботи – *позитивна*. Проте після знайомства з роботою виники наступні зауваження та побажання:

Стор. 131. На будові продуктів галогенування позначається регіоспецифічність процесу галогенування і регіоселективність процесу дегідрогалогенування.

Процес галогенування не можна назвати сувро регіоспецифічним, тому що, наприклад, в деяких випадках приєднання молекули галогену може йти як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра (наприклад, утворення сполук 3.37 та 3.38, схема 3.8, стор. 141, утворення сполук 3.49 та 3.50, схема 3.14, стор. 146, сполук 3.51 та 3.52, схема 3.15, стор. 147).

Стор. 158. «Несиметрично-заміщені *пара*-хіонмоноіміни, в яких спостерігається інверсія атому Нітрогену, приєднують молекулу галогену регіоспецифічно, виключно за менш просторово утрудненим зв'язком C=C хіноїдного ядра.»

Але в деяких випадках приєднання молекули галогену може йти як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра (наприклад, утворення сполук 3.37 та 3.38, схема 3.8, стор. 141).

Стор. 158. «Введення різних за своєю природою замісників (донор і акцептор) в хіноїдне ядро *пара*-хіонмоноімінів призводить до приєднання галогенів за зв'язком, що містить донорний замісник.»

Але в деяких випадках приєднання молекули галогену може йти як за зв'язком C=C, що містить донорний замісник, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра, що містить атом Cl (наприклад, утворення сполук 3.37 та 3.38, схема 3.8, стор. 141).

Стор. 178. Речовина 5.14 була виділена в двох кристалічних формах – жовтої (А) і червоної (Б). Спочатку виділяється форма А, яка переходить в форму Б під дією тепла в кристалічному стані або в спиртовому розчині. При перекристалізації обох форм з етанолу утворюється форма Б. Будову більш стійкої форми Б встановлено за результатами РСА, але не було встановлено будову форми А.

Стор. 215. Не зовсім зрозуміло, як саме автор отримував сполуки 6.20 – 6.23 (схема 6.1), адже в експериментальній частині ми знаходимо лише посилання на роботу автора [388], яка присвячена дещо іншим питанням.

Стор. 216. Не ясно, як умови експерименту з бромування вихідної сполуки 6.19 (схема 6.4) впливають на вихід і будову продуктів. Яка виявилася закономірність при варіюванні умов цієї реакції? До того ж є таке припущення, що сполуки 6.28, 6.29 та 6.30 подібні до сполук 6.20-6.22, зображеніх на схемі 6.1.

Проте всі ці недоліки не є суттєвими, оскільки вони не ставлять під сумнів новизну дослідження, основні наукові висновки та положення, винесені А.П. Авдєєнко на захист.

7. Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Запропоновані дисертантом теоретичні викладки, методи і методики синтезу можуть мати практичне використання у наукових або інших установах, які займаються пошуком нових матеріалів, в т.ч. і пошуком біологічно-активних речовин, а також питаннями теоретичної та прикладної хімії.

8. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення. В цілому, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Авдєєнко Анатолія Петровича «Активований стерично напруженій зв'язок C=N в N-заміщених п-хіонімінах», є закінченою науково-дослідною роботою і за актуальністю обраного напрямку, рівнем визначених завдань, методами їх вирішення, обсягом експериментального матеріалу, новизною, науковим та практичним значенням одержаних результатів та висновків повністю відповідає вимогам щодо 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 на присудження ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покрить Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет»
МОН України

Олександр ЦИГАНКОВ

Власноручний підпис д.х.н.
О. В. Циганкова засвідчує
Вчений секретар Вченої Ради НТУ «ХПІ»,
Доктор технічних наук, професор

Олександр ЗАКОВОРТОНІЙ

