

## ВІДГУК

**офіційного опонента Вовка Михайла Володимировича  
на дисертаційну роботу Яцюка Віталія Миколайовича  
«Дедіазоніювання ароматичних бісдіазонієвих солей в умовах реакцій  
Зандмейєра та аніонарилювання», яка представлена на здобуття  
наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю  
02.00.03. – органічна хімія.**

Арилдіазонієві солі належать до одного із класичних типів органічних сполук із потужним препаративним потенціалом, який в першу чергу обумовлений здатністю діазонієвої функції активувати нуклеофільне заміщення в ароматичному ядрі і тим самим створювати вагомні передумови для введення у нього різноманітних синтетично перспективних груп. Окрім цього, реакції діазонієвих солей із фенолами та ароматичними амінами приводять до азосполук - важливого класу органічних барвників. Ще один знаковий аспект хімії діазонієвих солей пов'язаний із їх використанням в ролі арилюючих реагентів у реакції Меєрвейна та її більш широкого варіанту - реакції аніонарилювання. Слід зазначити, що наукові підвалини цього синтетично важливого напрямку органічної хімії були закладені у працях відомих українських хіміків-органіків професорів А.В.Домбровського та М.І.Гануцака і сьогодні успішно розвиваються їх учнями та послідовниками. Власне ними на базових ненасичених системах були з'ясовані загальні закономірності реакції аніонарилювання, яка, зазвичай, супроводжується побічною реакцією Зандмейєра. Результатом таких пошуків стала реалізація одностадійного варіанту синтезу арилалкільних структур, які окрім атомів галогенів містять більш складні функціональні замісники, в тому числі і біофорного характеру. Саме тому для розширення синтетичного потенціалу реакцій Зандмейєра та аніонарилювання особливо доцільним видавалось дослідження бісдіазонієвих солей на основі амінів ряду фенілену та бензидину, як зручних синтетичних моделей для оптимізації умов отримання препаративно цікавих типів поліфункціональних сполук. В силу сказаного дисертаційна робота Яцюка В.М., яка скерована на виявлення закономірностей дедіазоніювання різноманітних типів ароматичних бісдіазонієвих солей в умовах реакцій Зандмейєра та аніонарилювання поза всяким сумнівом є науково обгрунтованою та актуальною.

Рецензована праця викладена на 158 сторінках тексту і структурована в традиційному для дисертацій з органічної хімії розрізі : вона складається із вступу, огляду літератури, чотирьох розділів, в яких обговорені результати досліджень автора та одного експериментального розділу. Літературний огляд під назвою " Реакції ароматичних солей діазонію із нуклеофілами " є компактно систематизованою аналітичною розвідкою, в якій розкриті проблеми синтетичного використання та механізму реакції Зандмейєра-Гаттермана і каталітичних та некаталітичних реакцій діазонієвих солей з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів. Оглядовий матеріал служить вагомою базою для подальшого аналізу та розкриття отриманих дисертантом експериментальних результатів. При цьому автору не завадило б глибше розкрити та проаналізувати деякі літературні джерела ( стор. 21), тим більше, що об'єм огляду дозволяє це спокійно зробити. Другий розділ дисертації присвячений дослідженню процесів каталітичного та некаталітичного дедіазоніювання бензидинових та феніленових бісдіазонієвих солей в присутності галогенідів, роданідів та N,N-діетилдитіокарбаматів лужних металів в умовах реакції Зандмейєра. В цьому ж розділі розкрито вплив ступеня нуклеофільності аніона відповідної солі на режим перебігу та виходи продуктів у каталітичних та некаталітичних умовах. У третьому, базовому розділі дисертації, подано результати дослідження взаємодії тетрафтороборатів фенілен- та бензидинбісдіазонію і їх аналогів із акрил(метакрил)амідами та нітрилами в присутності галогенідів та роданідів лужних металів. При цьому особлива увага приділена вияву впливу структури солі бісдіазонію на хемо- та регіонаправленість реакцій аніонарилювання, що дало змогу з'ясувати принципову відмінність у поведінці тетрафтороборатів бензидинбісдіазонію та його аналогів і феніленбісдіазонію. Не менш суттєвим у цьому розділі є спеціальне дослідження регіохімії продуктів аніонарилювання на основі тетрафтороборатів толуілен-2,4-бісдіазонію із використанням комплексного ЯМР аналізу. Четвертий розділ дисертації присвячений вивченню окремих напрямків синтетичного використання продуктів аніонарилювання ненасичених амідів солями бісдіазонію. В ньому висвітлено два типи перетворень : 1) синтез препаративно перспективних біс- $\alpha$ -азидоалкіламідів реакцією нуклеофільного заміщення відповідних  $\alpha$ -галогеноамідів; 2) циклізація біс- $\alpha$ -тіоціанатоалкіламідів у 5-заміщені похідні тiazол-4(5H)-ону. У п'ятому, прикладному розділі роботи наведені результати досліджень, які стосуються використання отриманих продуктів реакцій Зандмейєра та аніонарилювання як модифікаторів захисних покриттів та біологічно активних речовин.

Змісту розділів 2 та 3 дисертації відповідає експериментальна частина (розділ 6), яка містить опис використаного обладнання та методики проведення реакцій Зандмейєра та аніонарилювання, а також фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук.

Автореферат та опубліковані праці в повному об'ємі відображають зміст дисертаційної роботи.

Результати дисертаційного дослідження В.М.Яцюка, підсумовані у вступній частині та висновках відповідають критеріям новизни в області органічної хімії ароматичних діазосполук та ненасичених систем і є свідченням його належного наукового рівня.

Найсуттєвішими елементами наукової новизни дисертації у синтетичному аспекті є :

- 1) використання реакції дедіазоніювання тетрафтороборатів фенілен- та бензидинбісдіазонію як зручного варіанту препаративно важливого синтезу бісфункціоналізованих бензолів та дифенілів і їх аналогів;
- 2) підтвердження ефективності досліджених бісдіазонієвих солей як зручних арилюючих реагентів похідних (мет)акрилової кислоти;
- 3) виявлення відмінностей в процесі аніонарилювання ненасичених сполук бісдіазонієвими солями бензидинового та феніленового ряду. Встановлення факту перебігу реакції аніонарилювання у першому випадку за участю обох діазогруп, а в другому - перебіг в межах одного структурного типу реакцій аніонарилювання та Зандмейєра;
- 4) розроблення препаративно зручного підходу до синтезу важкодоступних бісарилалкіламідів та нітрилів, функціоналізованих галогено-, тіоціанато-, азидо- та спорідненими групами, а також бістіазолілметилбензидинів;
- 5) надійне встановлення структури продуктів аніонарилювання (мет)акриламиду тетрафтороборатом біс(толуілен-2,4-діазонію) методом комплексного ЯМР-аналізу;

в біологічному аспекті :

встановлення зв'язку між структурою та ступенем прояву протибактеріальних та протигрибкових властивостей низки синтезованих сполук;

в фізико-механічному аспекті :

використання деяких продуктів реакції Зандмейєра та аніонарилювання як модифікаторів захисних покриттів, що забезпечують підвищення стійкості та корозійної тривкості матеріалів в умовах агресивних середовищ при динамічних навантаженнях.

Синтетична частина дисертації, яка стосується методів отримання та доказу структури нових сполук, а також висновків, сформульованих на базі цих досліджень надійно підтверджена комплексом сучасних фізико-хімічних методів (ІЧ-, ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  спектроскопія, в тому числі і комплексний кореляційний аналіз, хроматомас-спектрометрія), а також хімічними перетвореннями.

Загалом, досліджені у дисертаційній роботі процеси дедіазоніювання ароматичних солей в умовах реакцій дедіазоніювання та аніонарилювання є важливими не тільки в сууго науковому, але й практичному вимірах, оскільки дозволили розробити препаративно зручні способи синтезу функціональних похідних аренів, продуктів аніонарилювання мононенасичених сполук та гетероциклів на їх основі, які у своїй більшості проявляють або потенційно можуть проявляти біологічну дію. Варто також зазначити, що ряд синтезованих сполук випробовані як ефективні модифікатори захисних покриттів, що забезпечують підвищення стійкості деталей до агресивних середовищ.

Дисертаційна робота Яцюка В.М. в цілому позбавлена принципових недоробок та суттєвих хиб, але містить ряд позицій, які є предметом для зауважень та побажань опонента:

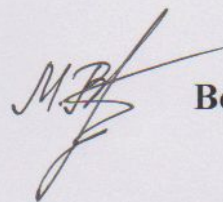
- 1) В літературному огляді (стор. 21) не зайвою була б схематична деталізація літературних джерел [47-58] та [59-64], тим більше, що об'єм огляду дозволяє це зробити.
- 2) У схемах каталітичної взаємодії (мет)акриламідів та нітрилів із борофторидами фенілендіазонію в присутності роданідом калію (стор. 55) та галогенідів лужних металів (стор. 56) доречно було б відобразити утворення відповідних продуктів реакції Зандмейєра, враховуючи те, що їх виходи сягають від 20-25 до 40 %.
- 3) Наведена дисертантом схема циклізації бістіюціанатоамідів до відповідних біс(2-амінотіазол-4(5*H*)-онів) (стор. 82) передбачає утворення початкових інтермедіатів в умовах кислого каталізу. Разом з тим в роботі наводяться умови перебігу такого процесу в диметилформаміді в присутності триетиламіну.

- 4) В дисертації наявна низка неточностей та некоректних виразів : не вказано масу ізотопів  $\Gamma$  та  $At$  (стор.11); вживається вислів « з різними нуклеофілами, зокрема солями органічних кислот», хоча потрібно «карбоксилат-аніонами»; замість арилдіазонієвого катіона та радикала наведені діарильний катіон та радикал ( стор. 23); «*орто*-протонів атомів гідрогену» ( стор. 32); поглинання в ІЧ спектрах в області ( $2164-2160\text{ см}^{-1}$ ) відноситься не до зв'язку  $-C-SCN$ , а до зв'язку  $C\equiv N$  (стор. 42); 5-заміщені похідні тіазол-4(5*H*)-ону не є новими гетероциклічними системами, а новими представниками відомої гетероциклічної системи ( стор. 78).

Зазначені зауваження суттєво не впливають на позитивну оцінку роботи в цілому, яка є цікавим, цілеспрямованим та оригінальним дослідженням, виконаним на високому науковому рівні у відповідності до вимог ДАК МОН України. Сам дисертант Яцюк В.М. є висококваліфікованим фахівцем в області органічної хімії і заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

#### Офіційний опонент

заступник директора з наукової роботи,  
завідувач відділу механізмів  
органічних реакцій ІОХ НАН України,  
доктор хімічних наук, професор



Вовк М.В.

