

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Звягіна Євгена Миколайовича

“ СИНТЕЗ ПОЛІНІТРОГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ
КОМПЛЕКСОНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ КЛІК-ХІМІЇ ”,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Дисертаційна робота Звягіна Євгена Миколайовича присвячена синтезу різних типів полінітрогеновмісних гетероциклічних сполук за допомогою методів клік-хімії, які здатні до комплексоутворення з йонами перехідних та важких металів. Солі важких металів є одними із найнебезпечніших забрудників довкілля. Джерелом забруднення можуть бути стічні води гальванічних цехів, підприємства гірничодобувної промисловості, чорної та кольорової металургії, машинобудівних заводів. Теплові електростанції, які працюють на вугіллі, викидають в атмосферу значну кількість сполук ртуті та інших металів, які внаслідок опадів попадають у водойми. Отже, проведення екологічного моніторингу довкілля, очистка питної та побутової води від йонів важких металів на сьогодні є актуальною проблематикою. Пошук нових комплексонів триває постійно, оскільки, вже наявні часто не володіють достатньою сорбційною здатністю або ж селективністю і, відповідно, **актуальність** даної роботи не викликає сумнівів.

Дисертаційна робота виконана в Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків, в рамках НДР відділу органічної та біоорганічної хімії. Мета та завдання роботи, загалом, сформульовані чітко і відповідно до них вирішувались конкретні задачі, пов'язані з синтезом та вивченням властивостей отриманих речовин. Дисертація викладена на 174 сторінках і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних першоджерел (214 найменувань) та 2-х додатків.

Перший розділ (літературний огляд) присвячено аналізу наукової літератури за тематикою дисертації. Зроблено короткий огляд сучасного стану довкілля із точки зору забруднення його йонами важких металів, Розглянуто принципи «зеленої» хімії та обговорено поняття клік-хімії. Наведено основні

методи синтезу піридо[2,3-*d*]піримідинів, 1,2,3-триазолів, 1,2,4-триазолів та тетразолів.

У другому розділі розглядається оптимізація умов проведення трикомпонентної реакції гетероциклізації 2,6-діаміноурацилу, ароматичних альдегідів та ацетилацетону, яка приводить до утворення піридо[2,3-*d*]піримідинів. Автором проведено велику кількість дослідів по дослідженню умов реакції з варіюванням мольних співвідношень реагентів, типу активації хімічної реакції, природи розчинника, наявності та кількості катализатора, температурного режиму. Однак, так і залишилось незрозуміло для чого було проведено такий значний масив дослідів (34!), оскільки дані про які-небудь корисні властивості отриманих сполуки не наведені й таке ретельне вивчення умов проходження даної реакції є не зовсім обґрунтованим.

В цьому ж розділі описано синтез невідомого раніше 1,2,6-триаміноурацилу. Дана сполука може проявляти властивості моноклеофілу, 1,3- та 1,4-біноклеофілу. Проте, автору вдалось провести лише декілька хімічних перетворень з даним субстратом. На мій погляд, синтетичний потенціал отриманого 1,2,6-триаміноурацилу є неповністю розкритим.

У третьому розділі описано синтез сполук-комплексонів, які містять поліазольні фрагменти, зокрема, і послідовно з'єднані між собою 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол та тетразол. Проведено ретросинтетичний аналіз та випробувано кілька можливих схем синтезу й успішно реалізовано одну з них. В подальшому, перед автором постала задача використати методики послідовного синтезу 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолу, щоб ковалентно прикріпити його до поверхні твердого носія. І автор успішно справився з цією задачею. Як твердий носій було обрано полі(п-хлорометил)стирен хлорметильна група якого була перетворена в бензилазидну і далі по розроблених методиках добувався каркас 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолу. На кожній стадії необхідно було довести, що реакція пройшла і який ступінь її конверсії. Для цього було використано рентгено-флуоресцентний аналіз, ІЧ-спектроскопію, кислотно-основне титрування і інтерпретація їх даних сумнівів не викликає.

В четвертому розділі наведені дані по комплексотвірним властивостям деяких синтезованих комплексонів як у вигляді індивідуальних молекул, так і привитих до поверхні твердого носія. Досліджено залежність ступеню вилучення йонів металів (Eu (III), Pb(II), Cd(II) та інших) в залежності від

величини рН розчину, концентрації солей металів, віку сорбенту. І, врешті, показано, що досягнуто основної мети дисертаційної роботи – отримано сорбційні матеріали, які можуть бути використані на практиці.

Загалом, автором проведено великий об'єм експериментальної роботи, ним отримано та охарактеризовано значну кількість нових сполук. Їх будова встановлена безперечно, оскільки доведена даними ЯМР-, мас-, ІЧ-спектроскопії, РСД. І якщо будова отриманих речовин безсумнівна, то до деяких висновків та положень дисертаційної роботи є зауваження, зокрема:

1. У першому висновку роботи зазначено, що вихід продукту трикомпонентної реакції корелює з електронним ефектом замісника в ароматичному ядрі і більш високі виходи спостерігаються для електроноакцепторних замісників. Проте, з наведених даних важко виокремити якусь кореляцію, а найбільший вихід реакції приведено для альдегіду з електронодонорними замісниками (2.5-диметоксибензальдегід).

2. При аналізі впливу замісників на вихід проміжних продуктів у синтезі 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолу автор також не дуже коректно проводить цей аналіз. Зокрема, вказується, що перетворення анілінів у азиди проходило 'кількісно' у випадку нітро - (вихід 94 %) та карбокси-заміщених анілінів (4-СООН – 66 %, 3-СООН – 84 %), галогенозаміщені фенілазиди були отримані з 'середніми' виходами (4-Br – 91 %, 4-Cl – 87 %), а сам анілін (41 %) та його алкільні похідні (4-CH₃ – 78 %) давали азиди з 'дуже низькими' виходами. Загалом, виходи продукту реакції 41 % та 78 % є дуже навіть задовільними, а виходи 66 та 84 % для карбоксипохідних, аж ніяк не є кількісними.

3. В четвертому висновку роботи відзначається, що отримання тетразолів за описаних в літературі умов не відбувається, в той же час в експериментальній частині наводиться синтез тетразолів проведений якраз за літературними методиками. Також незрозуміло, чому циклізація в тетразол була успішною лише для трьох замісників, автор ніяк не коментує таку вибірковість проходження реакції.

4. Мова автореферату і дисертації, в цілому, задовільна, проте, зустрічаються помилки набору тексту, а також автор подекуди 'грішить' русизмами ('шаг', 'полоса', 'сосуд', 'якорна' ланка).

Наведені вище зауваження до дисертації жодним чином не знижують її загального наукового рівня. **Висновки**, зроблені дисертантом у процесі

виконання даної роботи, в цілому, достовірні і обґрунтовані. **Наукова новизна** одержаних результатів не викликає сумнівів. Зміст автореферату повністю відповідає змістові дисертації й в ньому відображені основні її положення. Результати роботи опубліковані в 5-ти статтях у міжнародних фахових журналах, доповідались на 17-ти вітчизняних та міжнародних конференціях. **Практична цінність** роботи, в першу чергу, полягає в розробці нових сорбційних матеріалів для вилучення з природних вод іонів важких металів. Також, результати роботи можуть бути використані в препаративній хімії гетероциклічних сполук та при цільовому синтезі комплексонів.

Таким чином, вважаю, що дисертаційна робота “Синтез полінітрогеновмісних гетероциклічних комплексонів з використанням методів клік-хімії” відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій (пп. 11-14 положення “Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 року), а її автор, Звягін Євген Миколайович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент

старший науковий співробітник

відділу кольору та будови органічних сполук

Інституту органічної хімії НАН України

кандидат хімічних наук, старший дослідник

Шандура М.П.

