

Микола ОБУШАК

**ПРОФЕСОР МИКОЛА ГАНУЩАК
(ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**



Микола Іванович Ганущак (25.11.1934–24.07.2007) – відомий хімік-органік, багатолітній завідувач кафедри органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Він народився 25 листопада 1934 р. у селі Чернятин Городенківського району Івано-Франківської області в селянській родині. У 1949 р. закінчив Чернятинську неповну середню, а в 1952 р. – Городенківську середню школи. З 1952 по 1957 р. – студент хімічного факультету Чернівецького державного університету, який закінчив з відзнакою. З 1957 до 1959 р. працював учителем та інспектором шкіл Хотинського району Чернівецької області. У 1959–61 рр. Микола Ганущак – аспірант кафедри органічної хімії Чернівецького університету. Кандидатську дисертацію «Хлорарилування і арилування гомологів і аналогів дивінілу та перетворення продуктів реакції» захистив у 1962 р. (Київ, ІОХ).

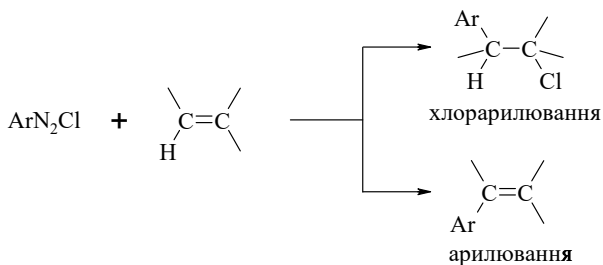
Працював у Чернівецькому університеті старшим науковим співробітником, старшим викладачем, доцентом, професором кафедри органічної хімії (1962–1977). У 1973 р. захистив докторську дисертацію «Дослідження взаємодії 1,3-дієнів з ароматичними солями діазонію і перетворення продуктів реакції» (Ленінградський технологічний інститут). У 1977 році обраний за конкурсом завідувачем кафедри органічної хімії Львівського університету, яку очолював до 2003 р., у 2003–2007 рр. – професор цієї ж кафедри.



Молоді науковці-хіміки Чернівецького університету, 1964 р.

Зліва направо: Я. Мазуркевич, М. Шевчук, М. Ганущак, Н. Новальківський, В. Найдан.

Ще будучи студентом Микола Ганущак брав активну участь у науковій роботі. Значний вплив на формування його світогляду мав талановитий хімік і наставник Андрій Домбровський. Основним напрямом наукової роботи М. Ганущака були дослідження взаємодії ароматичних діазонієвих солей з ненасиченими сполуками з метою розширення меж застосування класичної реакції Меєрвейна. Ця реакція полягає у взаємодії хлоридів арендіазонію з ненасиченими сполуками за наявності каталізатора (CuCl_2 чи CuCl) з утворенням продуктів приєднання арильної групи та атома хлору до подвійного зв'язку або вінільного арилювання:

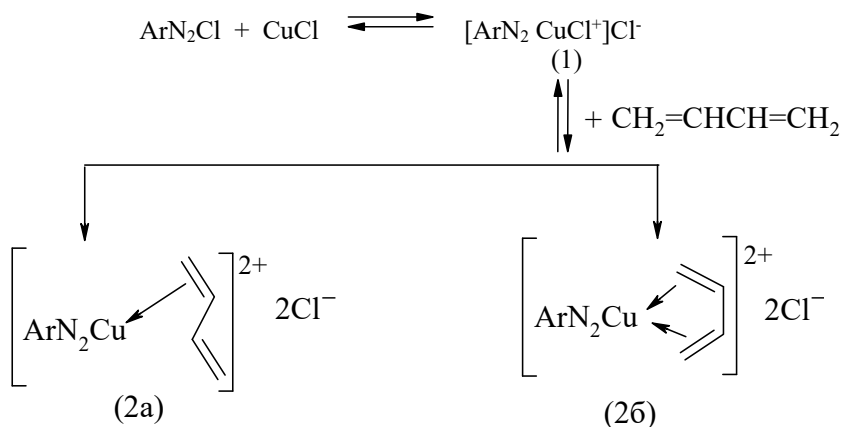




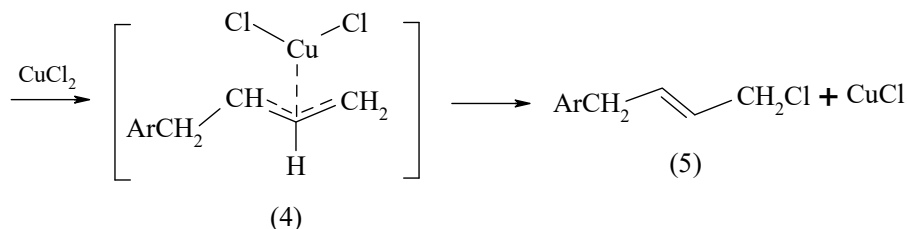
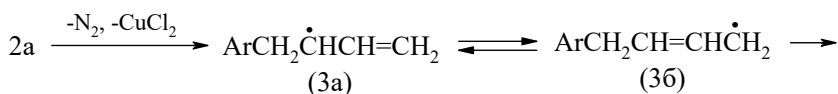
Доцент М. Ганущак (справа) проводить лабораторне заняття, 1973.

Арилювання за Меєрвейном відносили до реакцій вільнорадикального приєднання. М. Ганущак запропонував та обґрунтував механізм хлорарилування 1,3-алкадієнів, що полягає в утворенні проміжних комплексів хлориду міді(I) з солями діазонію і субстратом [1, 2].

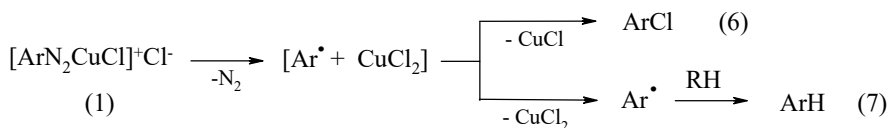
Комплекс діазонієвої солі і CuCl (1) взаємодіє з дієном, у результаті чого відбувається внутрішньокмплесне заміщення хлору дієном з утворенням інтермедіату (див. схему), який може мати будову (2a) або (2б), залежно від того, чи дієн виступає в ролі моно- чи бідентатного ліганда.



При розкладі комплексу (2a) у результаті переносу електрона на діазокатіон внаслідок переходу $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ виділяється азот діазогрупи і виникає арильний радикал. Цей радикал без виходу в об'єм середовища приєднується до активованого іонами міді подвійного зв'язку діена. Таким чином, зв'язок Ar–C утворюється в межах комплексу. Тільки ті радикали, що стають «вільними», реагують з утворенням побічних продуктів ArCl і ArH. Приєднання відбувається до крайнього вуглецевого атома, оскільки при цьому утворюється стійкіший алільний радикал. Радикал (3a, б) внаслідок редокс-взаємодії з CuCl_2 утворює *син-π*-алільний комплекс (4), який перетворюється в результаті переносу ліганда (хлору) у продукт реакції – *транс*-4-арил-1-хлор-2-бутен (5). Якби утворився комплекс (2б), то кінцевий продукт мав би *цис*-будову.



За цією схемою можливе утворення теломерних продуктів (взаємодія радикалів 3a чи 3б з молекулою субстрату), а також хлораренів (продукт реакції Зандмейера, б) і аренів (7), якщо в комплексі (1) не відбувається заміни хлору діеном:

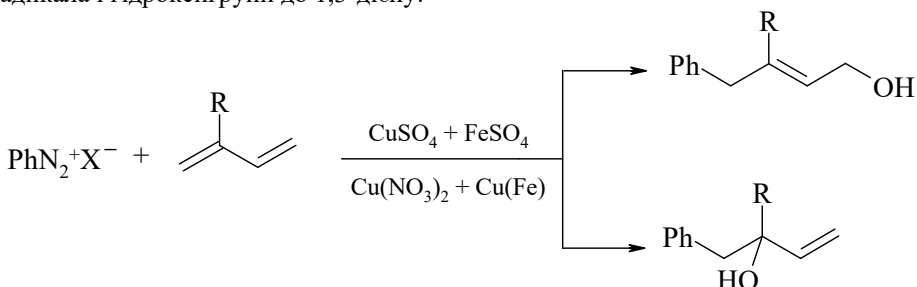


Отже, за запропонованою М. Ганушкаком схемою реакції галогенарилування і Зандмейера починаються однаково – утворенням комплексного інтермедіату (1).

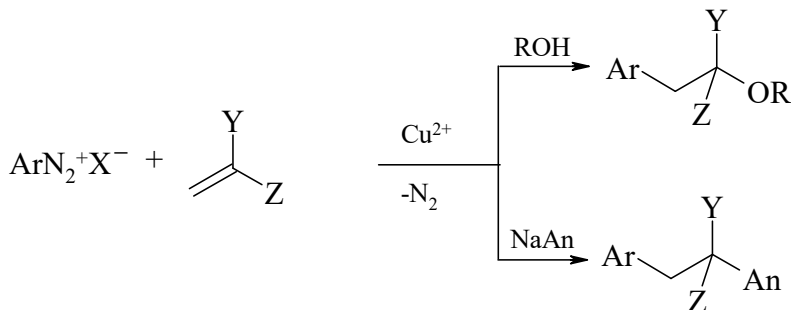
Схема реакції М. Ганущика була позбавлена недоліків попередніх версій і базувалась на експериментально підтвердженому припущенні про те, що координація ненасиченої сполуки з йоном міді у вигляді π -комплексу впливає на перебіг реакції хлорарилування.

Принципово нові дані у вивченні реакцій ненасичених сполук зі солями діазонію одержані М. Ганушкаком у 1970-х роках, коли було встановлено, що за формальною схемою реакції Меєрвейна з 1,3-дієнами та функціоналізованими олефінами реагують сульфати, нітраги, тетрафторборати і ацетати арендіазонію [1, 3]. При цьому відбувалось спряжене приєднання до кратного зв'язку арильного радикала та нуклеофілу – розчинника або аніона доданої солі. Так була відкрита нова група реакцій – аніонарилування ненасичених сполук і показано, що реакція Меєрвейна

(галогенарилування) є її окремим випадком. Наприклад, у водно-ацетоновому розчині при рН 5–7 у каталітичних умовах відбувається приєднання арильного радикала і гідроксигрупи до 1,3-дієну:



За наявності спиртів і фенолів відбувається алкокси- і феноксиарилування дієнів. При взаємодії ненасичених сполук з сульфатами, нітратами і тетрафторборатами арендіазонію і добавками натрієвих чи калієвих солей карбонових або мінеральних кислот (броміди, нітрити, тіоціанати, сульфіди, дитіофосфати, ксантогенати, дитіокарбамати) відбувається приєднання арильного радикала та відповідного нуклефілу до подвійного зв'язку. Реакції аніонарилування можна описати загальною схемою:



R = H, Alk, Ar, Ac; An = Cl, Br, SCN, NO₂, OAc, (AlkO)₂P(S)S, AlkOC(S)S, Alk₂NC(S)S.

Під керівництвом професора Ганущака було опрацьовано нові реакції йод- і тіоціанатоарилування (каталітичний і некаталітичний варіанти) та аренсульфонілювання ненасичених сполук [4], аніонарилування алільних сполук [5], зроблено вагомий вклад у дослідження реакції арилування похідних фурану солями арендіазонію.

Крім фундаментальних досліджень під керівництвом М. Ганущака велися й прикладні роботи у рамках госпдоговірних тем та договорів про співпрацю. Замовниками найчастіше виступали СКТБ інституту напівпровідників АН УРСР (Київ), Інститут матеріалів (НВО «Карат»), НВО «НІОПК», Бориславський філіал НДІ «Хлорпроект» (Бориславський НДІ «Синтез»), ВО «Кінескоп», завод РІАП (Київ). Розробляли компоненти для світлочутливих композицій (поляризаційно-чутливі фотоматеріали, фотоанізотропні матеріали); композиції для склеювання і

герметизації виробів з металів і полімерів у радіотехніці та електроніці, деталей вимірювальної апаратури, напівпровідникових елементів; матеріали та способи їх одержання для лакофарбової промисловості (оліфи, сиккативи, матові добавки та ін.).



Зліва направо: академік М. Лозинський, проф. В. Станінець, проф. М. Ганущак;
біля Інституту органічної хімії, Київ.

Науковий доробок професора М. Ганущака складає понад 460 публікацій, 48 авторських свідоцтв та патентів, з яких 5 впроваджено у виробництво. Він підготував 15 кандидатів та 2 докторів наук. Постійно входив до складу спеціалізованих вчених рад із захисту кандидатських та докторських дисертацій, був членом редколегій низки наукових видань, членом Наукового товариства імені Шевченка з 1990 р.

Микола Ганущак був відданий науці і педагогічній роботі. Він щедро передавав знання та науковий досвід своїм учням і студентам.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ганущак М., Обушак М.* Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками. Праці НТШ. Хемія. 1997. Т.1. С. 224–235.
2. *Ганущак М.І.* Дослідження каталітичної взаємодії 1,3-дієнів з ароматичними солями діазонію та перетворення продуктів реакції. Дис. докт. хім. наук. 1973. 352 с.

3. *Гануцак М.І.* Реакція Месервейна як окремий випадок каталітичної взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками. Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 1980. Вип. 22. С. 53–57.
4. *Біла Є., Гануцак М.* Аренсульфонілювання заміщених арилетенів. Праці НТШ. Сер. хем. і біохем. 2003. Т. 10. С. 76–89.
5. *Гануцак М., Карп'як В., Обушак М.* Аніонарилювання алільних сполук. Їх відносна реакційна здатність у реакції хлорарилювання. Праці НТШ. Хемія. 1998. Т. 2. С. 133–138.