

На правах рукописи

ЧЕРКАСОВ Сергей Александрович

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ АЛКОКСИАМИНОВ –
ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание

ученой степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный
руководитель:

Пархоменко Дмитрий Александрович,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории магнитной радиоспектроскопии

Официальные
оппоненты:

Фишман Наталья Николаевна,

кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории фотохимических радикальных реакций, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Гришин Иван Дмитриевич,

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, профессор Кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза), Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород.

Ведущая
организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится 28 декабря 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.150.01 на базе ИХКГ СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан «2» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



И.П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Радикальная контролируемая полимеризация – современный метод получения узкодисперсных по молекулярно-массовому распределению полимеров различного состава и строения. Одним из способов проведения полимерного синтеза в контролируемом режиме является радикальная полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов. В качестве инициаторов для данного вида полимеризации могут быть использованы алкоксиамины – соединения с общей структурной формулой $(R^1R^2)\text{-NO-R}$, которые при нагревании обратимо распадаются по реакции гомолиза на нитроксильный радикал $(R^1R^2)\text{-NO}^\bullet$ и иницирующий процесс полимеризации алкильный радикал R^\bullet . При этом в системе устанавливается равновесие между неактивными полимерными цепями $(R^1R^2)\text{-M}_nR$ (макроалкоксиаминами) и активно растущими RM_n^\bullet (макрорадикалами). Если процесс протекает достаточно медленно, то полимерные цепи растут практически одновременно, что и приводит к низкой дисперсности.

Существует оптимальная температура, при которой полимерный синтез протекает в контролируемом режиме с образованием узкодисперсных макромолекул, а весь процесс полимеризации проходит за разумное время (несколько часов). Эта температура следует из равновесия между активными и неактивными цепями, которое задается отношением константы скорости гомолиза алкоксиамина k_d к константе скорости рекомбинации алкильных и нитроксильных радикалов k_c . Процесс рекомбинации радикалов проходит практически безбарьерно, таким образом, при любой температуре равновесие фактически определяется константой скорости гомолиза алкоксиамина. Чем более лабильным является алкоксиамин, тем при более низкой температуре наступает оптимальное равновесие для проведения полимерного синтеза в контролируемом режиме. В свою очередь, снижение температуры процесса полимеризации, очевидно, имеет существенное значение для промышленного производства полимеров. Следовательно, разумным является использование как можно более лабильных алкоксиаминов-инициаторов. При этом получение низкомолекулярных высоко-лабильных алкоксиаминов-инициаторов затруднено ввиду их короткого времени жизни относительно длительности синтеза. Кроме того, транспортировка и хранение высоко-лабильных инициаторов также вызывает дополнительные затруднения. Для решения данных проблем предлагается ввести дополнительную стадию так называемой «активации» стабильного алкоксиамина, при которой он примет свою более лабильную форму. Из известных методов изменения энергии активации гомолиза алкоксиаминов лишь считанное количество действительно может способствовать уменьшению температуры полимеризации, поэтому разработка новых методов, а также исследование и улучшение уже известных, является актуальным на данный момент.

Степень разработанности темы. В литературе представлено несколько методов изменения энергии активации (E_a) гомолиза алкоксиаминов. Так,

например, известно, что рН-чувствительные алкоксиамины могут характеризоваться различными значениями E_a в протонированной и депротонированной формах. Аналогичный эффект наблюдается для свободной и закомплексованной форм алкоксиамина в случае активации методом комплексообразования с переходными металлами. При этом, активация может проходить как в нитроксильной, так и в алкильной части алкоксиамина. Однако только активация по нитроксильному фрагменту может привести к снижению температуры полимеризации, тогда как активация по алкильному фрагменту имеет эффект лишь на стадии инициирования процесса.

Наиболее актуальным методом активации с точки зрения понижения температуры полимеризации является 1,3-диполярное циклоприсоединение мономера к альдонитронной функциональной группе, входящей в состав нитроксильной части алкоксиамина.[1] Помимо существенного эффекта на E_a , данный метод активации можно проводить *in situ* в процессе полимеризации. Однако влияние структуры присоединяющегося олефина на изменение активационного барьера реакции гомолиза, равно как и скорость присоединения нуждаются в дальнейшем исследовании.

Также необходимо отметить, что до сих пор в литературе не представлено ни одного метода активации посредством УФ-излучения. При этом подобная «фотоактивация» алкоксиаминов выглядит более технологичным решением по сравнению с уже известными методами. Активация алкоксиаминов посредством фотохимической перегруппировки предложена в рамках настоящей работы.

Цель и задачи работы.

Целью данной работы является развитие подходов к активации гомолиза алкоксиаминов методами 1,3-диполярного циклоприсоединения и фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин». Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- Определить механизм действия β -меркаптоэтанола в качестве ловушки радикалов для определения констант скорости гомолиза алкоксиаминов;
- Определить влияние на понижение активационного барьера реакции гомолиза структуры мономера, присоединяющегося к альдонитрон-содержащему алкоксиамину;
- Измерить температурную зависимость константы скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения для широкого круга мономеров, определить влияние заместителей и свойств растворителя на скорость этой реакции;
- Исследовать фотохимическую перегруппировку «нитрон-оксазиридин», проверить термическую и химическую стабильность оксазиридиновой группы в условиях радикальной контролируемой полимеризации;
- Определить влияние на активационный барьер реакции гомолиза предлагаемого метода фотохимической активации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Активация алкоксиаминов является предварительной стадией, осуществляемой непосредственно перед использованием конкретного алкоксиамина в качестве инициатора. Однако в случае 1,3-диполярного циклоприсоединения тот факт, что мономеры, будучи диполярофилами, могут вступать в данную реакцию,

открывает возможность проведения активации *in situ* в процессе полимеризации. Поскольку радикальная контролируемая полимеризация является сложным процессом, протекающем при оптимальной температуре, необходимо иметь представление о величине констант скорости отдельных элементарных стадий, вовлеченных в суммарный механизм. Активация является дополнительной стадией, следовательно, необходимо знать, с какой скоростью она протекает и как эта скорость зависит от температуры. С этой же точки зрения необходимо знать, как структура присоединяющегося мономера влияет на понижение активационного барьера реакции гомолиза. Даже если выбранный мономер достаточно быстро вступает в реакцию циклоприсоединения, бессмысленно использовать его в качестве активатора, если присоединение приводит к незначительному уменьшению значения E_a . С другой стороны, медленное присоединение выбранного мономера приведет к низкой эффективности активации алкоксиамина, что скажется на результатах полимеризации, пусть даже его структура будет обуславливать значительное снижение барьера гомолиза. В таком случае, целесообразно вместо *in situ* активации проводить пре-активацию в отдельно взятом объеме и подходящем растворителе, с использованием олефина, обуславливающего максимальный эффект на E_a . Здесь стоит отметить, что эффект среды на скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения также необходимо учитывать для *in situ* активации, поскольку в промышленности полимеризацию обычно проводят в растворе.

Активация алкоксиаминов для применения их в радикальной контролируемой полимеризации является важной областью исследования последние 20 лет, о чем свидетельствуют недавние обзоры в высокорейтинговых журналах. Удивительным остается тот факт, что до сих пор не был предложен метод активации посредством фотохимической перегруппировки. С этой точки зрения, новизна предлагаемой в рамках данной работы фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин» в качестве метода активации алкоксиаминов не подлежит сомнению. Данная перегруппировка характерна для тех же альдонитрон-содержащих алкоксиаминов, что и 1,3-диполярное циклоприсоединение, что избавляет от необходимости поиска новых синтетических решений. Кроме того, эта перегруппировка протекает также и для кетонитронов, в отличие от 1,3-диполярного циклоприсоединения, что открывает возможности для дополнительной концевой функционализации полимеров.

Помимо практической составляющей полученных результатов, нельзя недооценивать их фундаментальную значимость. Кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения и влияние на нее свойств растворителя ранее не были исследованы для таких объектов, как имидазолин-N-оксиды. Фотохимическая перегруппировка имидазолин-N-оксидов была известна ранее, однако термическая устойчивость образующихся оксазиридинов также неочевидна, учитывая, что сами по себе оксазиридины в большинстве случаев являются крайне реакционноспособными соединениями.

Методология и методы исследования. В качестве методов исследования в настоящей работе использовались ЭПР, ЯМР и УФ-спектроскопия. Для

исследования кинетики гомолиза использовались стандартные подходы, описанные ранее в литературе. Исследование фотохимических превращений осуществлено с помощью импульсной лазерной установки, с использованием стандартного фотометрического оборудования.

Положения, выносимые на защиту.

1. Эффективность β -меркаптоэтанола в качестве ловушки радикалов для определения скорости гомолиза алкоксиаминов.

2. Связь скорости гомолиза C-ON связи и структуры диполярфила, присоединяющегося по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения к альдонитрон-содержащему алкоксиамину.

3. Влияние свойств растворителя и структуры диполярфила на скорость его 1,3-диполярного циклоприсоединения к 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксилу.

4. Фотохимическая перегруппировка «нитрон-оксазиридин» как метод активации альдо-/кетонитрон-содержащих алкоксиаминов.

Достоверность полученных результатов обеспечена тщательными и многосторонними подходами к объектам исследования, отсутствием противоречивых результатов и согласованностью их с известными из литературы научными фактами. Все исследования проведены на современном оборудовании, а расчеты произведены с использованием актуальных версий программного обеспечения.

Личный вклад соискателя. Автор осуществил постановку всех описанных в работе экспериментов, и произвел обработку всех полученных экспериментальных данных. Также автором был проведен тщательный поиск, анализ и систематизация литературных данных, оптимизация и подбор экспериментальных методик. При непосредственном участии автора была осуществлена постановка и интерпретация квантово-химических расчетов. Кроме того, автор внес существенный вклад в подготовку и публикацию статей по теме работы, и лично представлял полученные результаты на научных конференциях.

Публикации и апробации работы. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК, а также 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Материалы, изложенные в диссертации, были представлены на следующих конференциях: VI International School for Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (2020), XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2021), XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (2021), Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (2021), Всероссийская научная конференция для молодых ученых «Актуальные проблемы органической химии» (2022), X Международная конференция им. В. В. Воеводского «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (2022).

Исследования, результаты которых отражены в диссертации, поддержаны научными фондами РФФИ (проект № 20-33-90133, код конкурса «Аспиранты») и РНФ (проект № 20-73-00350).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 204 наименования, и двух приложений. Работа изложена на 133 страницах, содержит 42 рисунка, 18 таблиц и 39 схем.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Диссертационная работа соответствует п. 1 «атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, теории скоростей химических реакций и экспериментальные методы исследования структуры и динамики химических превращений, в том числе в межзвездной среде» и п. 5 «поверхности потенциальной энергии взаимодействующих атомно-молекулярных частиц, квантово-химические методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; лазерно-индуцированная химия и фемтохимия; экспериментальные методы изучения химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» для химической отрасли науки.

Благодарности. Автор выражает благодарность всем, кто поучаствовал в создании данной работы. В первую очередь, автор благодарит своего научного руководителя, к.ф.-м.н. Пархоменко Д.А., за наставничество, всестороннюю помощь и поддержку. Автор благодарен директору НИОХ СО РАН, зав. Лабораторией Магнитной Радиоспектроскопии, д.ф.-м.н., профессору Багрянской Е.Г., за то, что в критический момент взяла шефство над автором, за веру в силы и способности автора и оказанную ему поддержку. Автор благодарит Сальникова Г.Е. и к.х.н. Генаева А.М., за помощь в постановке и интерпретации некоторых сложных ЯМР экспериментов. Автор выражает глубокую признательность Калетиной П.М. и к.ф.-м.н. Пархоменко Д.А. за помощь в постановке и интерпретации квантово-химических расчетов. Автор благодарит всех коллег из Центра Спектральных Исследований, за запись большого количества ЯМР спектров. Автор благодарит весь коллектив Лаборатории Азотистых Соединений, особенно к.х.н. Кирилюка И.А., к.х.н. Полюенко Ю.Ф. и к.х.н. Морозова Д.А., за синтез и предоставление объектов исследований. Автор благодарит зав. Лабораторией Фотохимии ИХКГ СО РАН, д.х.н., профессора Плюснина В.Ф., за обучение и наставничество в области фотохимических превращений. Наконец, автор выражает благодарность и признательность всем коллегам, которые участвовали в совместном написании статей и тезисов конференций, являющихся основой данной диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, и дана краткая аннотация глав диссертации.

Первая глава посвящена обзору развития методов радикальной контролируемой полимеризации, механизма радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов, методов активации алкоксиаминов, и методов измерения констант скорости гомолиза алкоксиаминов.

Вторая глава посвящена исследованию β -меркаптоэтанола (ВМЕ) в качестве ловушки радикалов, используемой для измерения скорости гомолиза алкоксиаминов. В работе [1], где была показана эффективность 1,3-диполярного циклоприсоединения в качестве метода активации альдонитрон-содержащих алкоксиаминов, именно ВМЕ использовался в качестве ловушки радикалов при измерении скорости гомолиза алкоксиаминов. При этом эффективность ВМЕ в подобного рода исследованиях не была показана ранее. Согласно литературным данным [2], наиболее эффективной ловушкой радикалов является тиофенол (PhSH). Поэтому было решено выбрать несколько алкоксиаминов на основе имидазолинов, и сравнить кинетику их гомолиза в присутствии ВМЕ и PhSH (Схема 1).

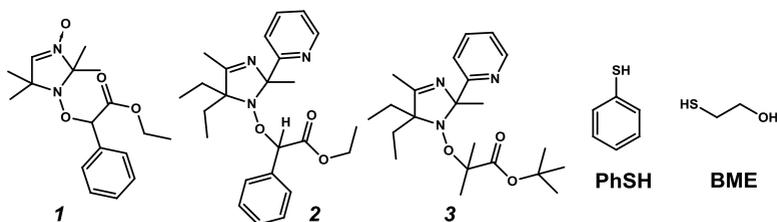


Схема 1 – Объекты исследования

На Рисунке 1а приведены кинетические кривые гомолиза алкоксиамина **1**, которые носят моноэкспоненциальный характер, что соответствует мономолекулярному разложению. При использовании ВМЕ в качестве ловушки радикалов константа скорости этого разложения составила $2,4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 373 К, что соответствует энергии активации гомолиза 128 кДж/моль (с использованием среднего предэкспоненциального множителя $A = 2,4 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, см. работу [3]). Этот результат полностью соответствует полученному в работе [1]. Однако в присутствии PhSH разложение алкоксиамина происходит быстрее более чем в три раза ($k = 8,8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 373 К), и полученной константе скорости соответствует значение $E_a = 125 \text{ кДж/моль}$. При этом уменьшение избытка PhSH практически не влияет на кинетику разложения алкоксиамина, что подтверждает эффективность тиофенола в подавлении рекомбинации образующихся радикалов даже при небольших избытках (Рисунок 1б). Напротив, более низкая скорость разложения алкоксиамина **1** в присутствии

ВМЕ указывает на недостаточную эффективность данного соединения в роли ловушки радикалов.

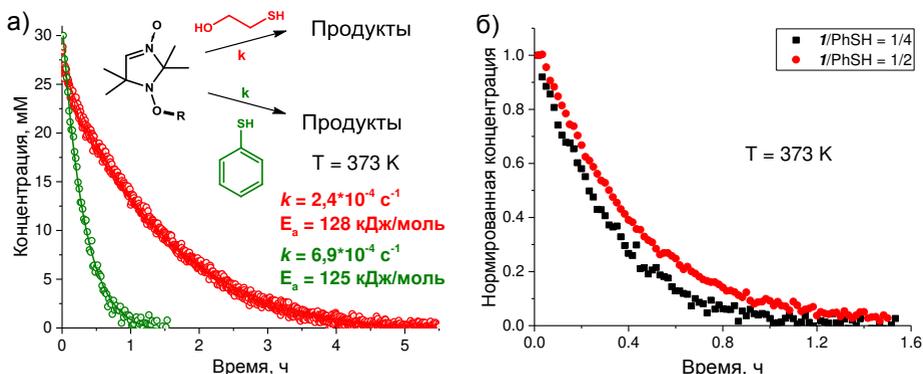


Рисунок 1 – Кинетики разложения алкоксиамина **1** в присутствии ВМЕ и PhSH (а) и при различном избытке PhSH (б)

Исследование кинетики гомолиза алкоксиаминов **2** и **3** в присутствии ВМЕ и PhSH дало противоречивые результаты. В случае использования PhSH в качестве ловушки радикалов, кинетика разложения алкоксиаминов ожидаемо носит моноэкспоненциальный характер. Однако в присутствии ВМЕ кинетика разложения **2** является биэкспоненциальной (Рисунок 2а). Еще более неожиданной является большая скорость разложения алкоксиамина **3** в присутствии ВМЕ, нежели чем в присутствии PhSH (Рисунок 2б). Для объяснения этих необычных кинетических закономерностей продукты разложения **2** и **3** были идентифицированы методом ЯМР. Структуры основных продуктов разложения приведены на Схеме 2.

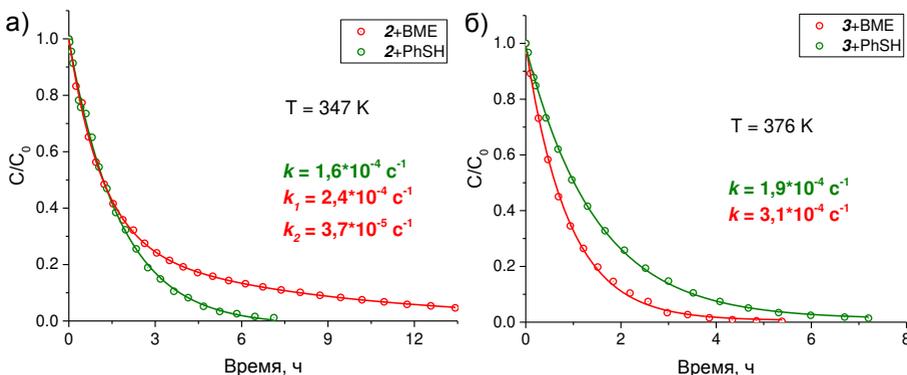


Рисунок 2 – Кинетические кривые гомолиза алкоксиаминов **2** (а) и **3** (б) в присутствии ВМЕ и PhSH в качестве ловушек радикалов

Нагревание **2** и **3** в присутствии PhSH приводит исключительно к образованию продуктов восстановления нитроксильных и алкильных радикалов (**4**, **6** и **5**, **6** соответственно), образующихся в ходе гомолиза. В присутствии ВМЕ

разложение **2** также приводит к образованию восстановленных форм радикалов, однако среди продуктов в значительном количестве был обнаружен гетероцикл **7**. Его структура сильно отличается от таковой для исходного алкоксиамина, и даже его следы не были обнаружены при использовании PhSH в качестве ловушки радикалов. В случае же алкоксиамина **3** среди побочных продуктов, наряду с тем же гетероциклом **7**, был также обнаружен оксимовый эфир **8**. Структура **8** исключает любой механизм ее образования через гомолиз, и может быть получена только посредством перегруппировки исходного алкоксиамина.

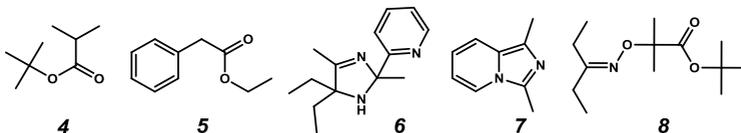


Схема 2 – Структуры соединений 4-8

Таким образом было показано, что ВМЕ является недостаточно эффективной ловушкой радикалов, что приводит к занижению наблюдаемой константы скорости гомолиза алкоксиаминов. В некоторых случаях, ее присутствие также обуславливает наличие побочных процессов, не связанных с гомолизом.

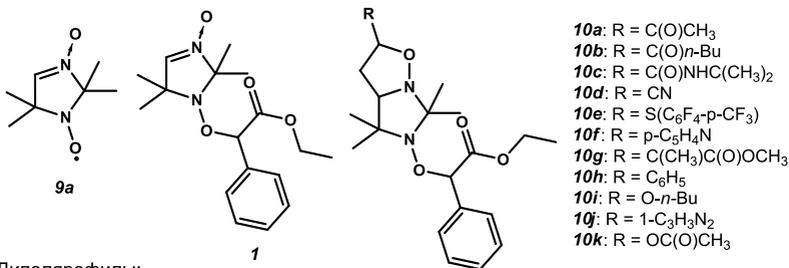
Третья глава посвящена исследованию 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера как метода активации альдонитрон-содержащих алкоксиаминов. Исследовано влияние структуры присоединяющегося мономера на степень понижения активационного барьера гомолиза, а также влияние растворителя и структуры мономера на скорость его 1,3-диполярного циклоприсоединения. Объекты исследования приведены на Схеме 3.

Активацию алкоксиамина **1** методом 1,3-диполярного циклоприсоединения проводили с использованием 11 различных виниловых мономеров. Измеренные значения энергии активации полученных алкоксиаминов **10a-k** приведены в Таблице 1. Видно, что значение E_a во всех случаях приблизительно одинаковое, и соответствует 117 кДж/моль. Таким образом, влияние 1,3-диполярного циклоприсоединения на скорость гомолиза C-ON связи алкоксиамина **1** составляет около 8 кДж/моль, и не зависит от структуры присоединяющегося мономера. Это объясняется тем, что функциональная группа мономера в составе активированного алкоксиамина находится слишком далеко от претерпевающей гомолиз связи C-ON, чтобы каким-либо существенным образом влиять на скорость ее гомолиза.

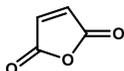
Как отмечалось выше во введении, скорость активации алкоксиаминов имеет существенное значение для определения оптимальных условий проведения радикальной контролируемой полимеризации. Для оценки влияния структуры диполярофила на скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения был использован тот же набор мономеров, а также малеиновый ангидрид и N-фенил малеимид. При этом мономеры характеризуются достаточно низкой скоростью их циклоприсоединения, которая сопоставима со скоростью гомолиза алкоксиамина.[1] Поэтому во избежание влияния сопутствующего гомолиза необходимо ускорять процесс циклоприсоединения путем увеличения избытка

мономера относительно алкоксиамина, что в свою очередь затрудняет анализ данных ЯМР из-за плохого соотношения сигнал/шум и перекрывающихся линий. К тому же, сопутствующий гомолиз вынуждает работать в довольно узком диапазоне температур, что не позволяет строить Аррениусовские зависимости. Более привлекательным выглядит использование термически стабильного нитроксильного радикала **9a** вместо алкоксиамина **1**, хотя существует вероятность, что реакционная способность **1** и **9a** будет сильно отличаться. Были проведены квантово-химические расчеты реакции циклоприсоединения стирола к алкоксиамину **1** и нитроксильному радикалу **9a**. Значения рассчитанных активационных барьеров оказались близки (52 кДж/моль для **1** и 56 кДж/моль для **9a**), что подтверждает целесообразность замены **1** на **9a** для проведения дальнейших исследований и позволяет использовать более простой метод ЭПР вместо ЯМР.

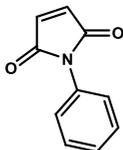
Алкоксиамины и нитроксильные радикалы:



Диполярофилы:



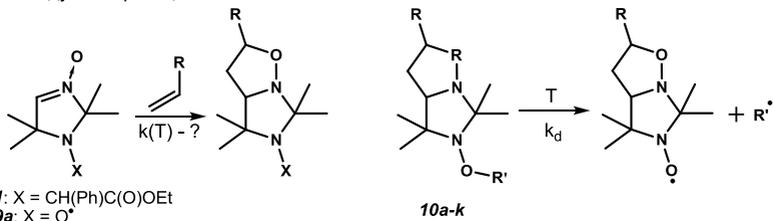
малеиновый ангидрид



N-фенил малеимид

R = C(O)CH₃: **метилвиниловый кетон**
R = C(O)*n*-Bu: ***n*-бутилакрилат**
R = C(O)NHC(CH₃)₂: **НИПАМ**
R = CN: **акрилонитрил**
R = S(C₆F₄-*p*-CF₃): **4-(перфтор-*p*-толил)винилсульфид**
R = *p*-C₆H₄N: **4-винилпиридин**
R = C(CH₃)C(O)OCH₃: **метилметакрилат**
R = C₆H₅: **стирол**
R = *O-n*-Bu: ***n*-бутилвиниловый эфир**
R = 1-C₃H₃N₂: **(1-винил)имидазол**
R = OC(O)CH₃: **винилацетат**

Исследуемые реакции:



1,3-диполярное циклоприсоединение

гомолиз C-ON связи

Схема 3 – Объекты исследования

Таблица 1 – Энергии активации E_a и константы скорости гомолиза k_d (353 K) алкоксиаминов **1** и **10a-k**

Алкоксиамин	Мономер-активатор	k_d (353 K), с^{-1}	$E_a \pm 1$, кДж/моль
1	нет	$(6,6 \pm 1,3) \times 10^{-5}$	125
10a	метилвиниловый кетон	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	117
10b	н-бутилакрилат	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	117
10c	НИПАМ	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	116
10d	акрилонитрил	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	117
10e	4-(перфтор-р-толил) винилсульфид	$(7,9 \pm 1,5) \times 10^{-4}$	118
10f	4-винилпиридин	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	117
10g	метилметакрилат	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	116
10h	стирол	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	116
10i	н-бутилвиниловый эфир	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	116
10j	1-винилимидазол	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	117
10k	винилацетат	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	116

Спектры ЭПР **9a** и его циклоаддукта близки, различие в константе СТВ на атоме азота $\Delta a \approx 0,3$ Гс.[1] Вследствие этого в ходе эксперимента наблюдается спектр ЭПР нитроксильного радикала с некоторой эффективной константой СТВ a_{app} , и можно показать, что изменение значения a_{app} во времени соответствует кинетики процесса циклоприсоединения. Для простоты рассмотрим Гауссов профиль (положение центральной линии ЭПР спектра $x = 0$):

$$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

где a – константа СТВ, σ – дисперсия, которая в случае ЭПР равна половине ширины линии от пика до пика. В силу конструкционных особенностей стационарный ЭПР спектр пишется в виде первой производной:

$$f' = -\frac{x-a}{\sqrt{2\pi}\sigma^3} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

Пусть в системе находятся два нитроксильных радикала N_1 и N_2 с мольными долями c и $1-c$ и константами СТВ на атоме азота a_1 и a_2 такими, что $\Delta a = a_2 - a_1 \ll \sigma$. Тогда:

$$f'_{\Sigma} \approx -c \frac{x-a_1}{\sqrt{2\pi}\sigma^3} e^{-\frac{(x-a_1)^2}{2\sigma^2}} - (1-c) \frac{x-a_2}{\sqrt{2\pi}\sigma^3} e^{-\frac{(x-a_2)^2}{2\sigma^2}} = \frac{x-a_2 + c\Delta a}{\sqrt{2\pi}\sigma^3} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

где $a_2 + c\Delta a = a_{app}$ – наблюдаемая константа СТВ. Если N_1 превращается в N_2 с псевдо-мономолекулярной константой скорости k , тогда мольная доля c определяется следующим образом:

$$c = \frac{[N_1]}{[N_1] + [N_2]} = \frac{[N_1]_0 \exp(-kt)}{[N_1]_0 \exp(-kt) + [N_1]_0 (1 - \exp(-kt))} = \exp(-kt)$$

Таким образом:

$$a_{app} = a_2 + \Delta a \times \exp(-kt)$$

С использованием последнего выражения проводилась обработка экспериментальных данных. Для каждого мономера кинетические измерения проводили при шести различных температурах, из полученных температурных зависимостей константы скорости определяли энергии активации и предэкспоненциальные множители (Таблица 2, Рисунок 3).

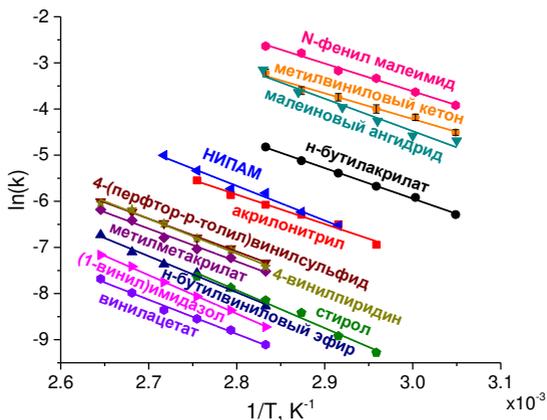


Рисунок 3 – Температурные зависимости константы скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения диполярофилов к **9a** в логарифмических координатах

Таблица 2 – Значения энергии активации ($E_a \pm 5\%$), предэкспоненциальных множителей ($A \pm 5\%$) и констант скорости при 353 K ($k \pm 10\%$) для реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения различных диполярофилов **9a**

Диполярофил	E_a , кДж/моль	A , $10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	k (353 K), $10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
метилвиниловый кетон	47	2,8	400
н-бутилакрилат	55	12	80
НИПАМ	63	47	30
акрилонитрил	53	1,6	23
4-(перфтор-р-толил)винилсульфид	59	3,3	6,6
4-винилпиридин	63	12	5,9
метилметакрилат	59	3,1	5,4
стирол	68	32	2,9
н-бутилвиниловый эфир	65	12	2,5
1-винилимидазол	69	29	1,6
винилацетат	62	1,7	1,1
малеиновый ангидрид	58	140	430
N-фенил малеимид	51	24	720

Полученные значения E_a лежат в диапазоне 47-70 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными по присоединению к циклическим альдонитронам.[4] Для сравнения констант скорости выбрана температура 353 K, типичная для радикальной контролируемой полимеризации. Из полученных данных видно, что наибольшей скоростью циклоприсоединения

характеризуются диполярфили, имеющие электрон-акцепторные группы при двойной связи. Причем увеличение акцепторной силы заместителя приводит к ускорению реакции вплоть до 2-3 порядков. Это неудивительно и также хорошо согласуется с известными из литературы данными.[5]

Как видно из Таблицы 2, некоторые виниловые мономеры (метилвиниловый кетон, н-бутилакрилат, акрилонитрил и НИПАМ) проявляют высокую реакционную способность в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к **9a**. Для них удалось подобрать условия циклоприсоединения к алкоксиамину **1**, при которых гомолиз будет протекать достаточно медленно, чтобы не оказывать существенного влияния на концентрацию алкоксиамина, но при этом циклоприсоединение будет протекать с разумной скоростью. Константы скорости циклоприсоединения к **1** и **9a** оказались близки (Таблица 3). Из этого сравнения можно сделать вывод, что скорость циклоприсоединения к нитроксильному радикалу является хорошей оценкой для таковой и в случае алкоксиамина.

Таблица 3 – Константы скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к алкоксиамину **1** и нитроксильному радикалу **9a**

Мономер	k (328 K), 10 ⁻⁴ М ⁻¹ с ⁻¹	
	1	9a
метилвиниловый кетон	96±11	110±7
н-бутилакрилат	19±2	19±1
НИПАМ	5,3±0,6	5,4±0,3
акрилонитрил	7,3±0,8	5,5±0,5

Поскольку в промышленности полимеризацию обычно проводят в растворе, необходимо понимать, как среда растворителя влияет на скорость активации алкоксиаминов методом 1,3-диполярного циклоприсоединения. Впрочем, даже если полимеризацию проводить в массе мономера, фактор среды тем не менее необходимо учитывать, поскольку различные мономеры обладают различными физико-химическими свойствами. Для оценки влияния свойств растворителя круг исследуемых мономеров был ограничен наиболее реакционноспособными из них, а именно метилвиниловым кетоном, N-фенил малеимидом, малеиновым ангидридом, н-бутилакрилатом и акрилонитрилом. Поскольку все эти мономеры сами по себе являются полярными, в противовес им и для полноты исследования был добавлен также стирол. Измерение скорости циклоприсоединения выбранных мономеров проводили в следующих растворителях: толуол, ацетонитрил, метанол, гексан, тетрахлорметан, бутанон, ДМФА, ДМСО и хлороформ. Полученные кинетические данные приведены на Рисунке 4. Можно видеть, что константа скорости циклоприсоединения стирола практически не зависит от растворителя, в то время как для остальных полярных мономеров она уменьшается (вплоть до 1 порядка) с увеличением полярности растворителя. Из этой тенденции значительно выбивается слабо полярный хлороформ, в котором скорость циклоприсоединения сопоставима со скоростью данной реакции в существенно более полярных растворителях. Это может быть связано с возможностью образования водородной связи между реагентами и

молекулами хлороформа. По этой же причине наименьшая скорость циклоприсоединения во всех случаях наблюдается в метаноле.

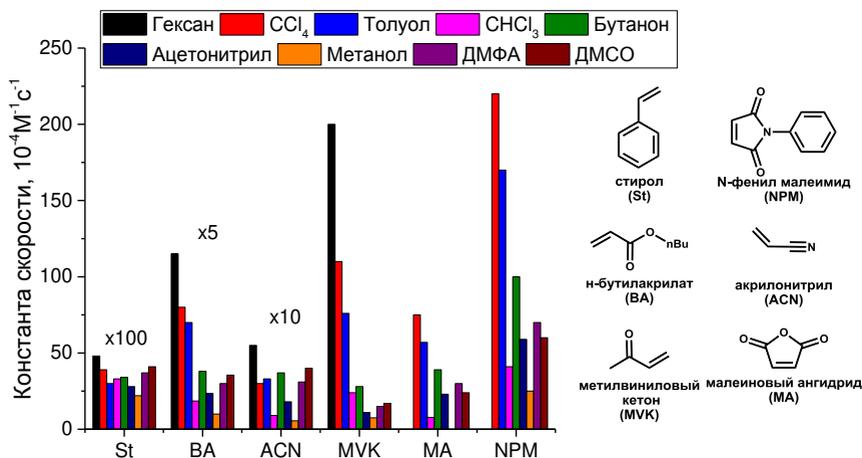


Рисунок 4 – Зависимость константы скорости 1,3-дипольного циклоприсоединения мономеров к **9a** от растворителя

Для объяснения влияния полярности на скорость циклоприсоединения были рассчитаны энергии сольватации реагентов и переходных состояний. Оказалось, что энергия сольватации переходного состояния близка к таковой для **9a**, и таким образом изменение активационного барьера реакции в основном определяется сольватацией дипольофила. Сольватация неполярного стирола слабо зависит от полярности растворителя, что объясняет слабое влияние природы растворителя на константу скорости реакции. Полярные дипольофилы существенно лучше сольватируются в полярных растворителях, что приводит к возрастанию барьера реакции, и существенному уменьшению константы скорости реакции.

Наблюдаемая зависимость константы скорости циклоприсоединения от растворителя хорошо описывается с помощью уравнения Камлета-Тафта:

$$\log(k) = a_0 + a_1 \times \pi^* + a_2 \times \beta + a_3 \times \alpha$$

где k – константа скорости реакции, π^* – поляризуемость растворителя, β – способность растворителя к принятию водородной связи, α – способность растворителя к предоставлению водородной связи. На Рисунке 5 приведена линеаризация с помощью параметров Камлета-Тафта на примере циклоприсоединения акрилонитрила. Полученные параметры линеаризации позволяют предсказать скорость циклоприсоединения исследованных мономеров в зависимости от типа растворителя.

Таким образом, увеличение как полярности растворителя, так и его способности к образованию водородных связей приводит к снижению скорости реакции циклоприсоединения. При этом, сила эффекта растворителя определяется строением дипольофила: циклоприсоединение неполярных мономеров слабо зависит от полярности растворителя, тогда как в случае

полярных мономеров реакция протекает на порядок медленнее в полярных протонных растворителях по сравнению с неполярными.

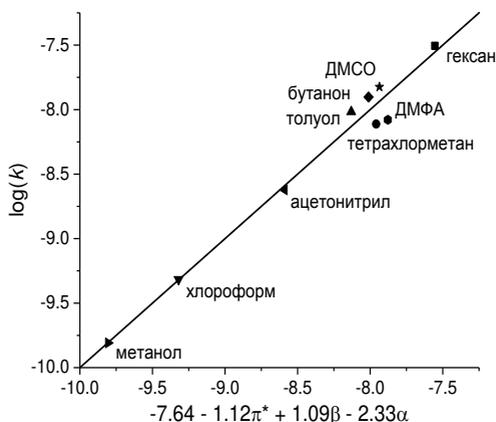


Рисунок 5 – Линейная регрессия Камлета-Тафта для 1,3-диполярного циклоприсоединения акрилонитрила к **9a** в различных растворителях при 323 K

Четвертая глава посвящена исследованию фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин» как метода активации алкоксиаминов. Данная перегруппировка исследована для алкоксиаминов **12a** и **12b**, термическая и химическая стабильность оксазиридинового кольца в условиях радикальной контролируемой полимеризации показана на модельных объектах **11** и **14** (Схема 4).

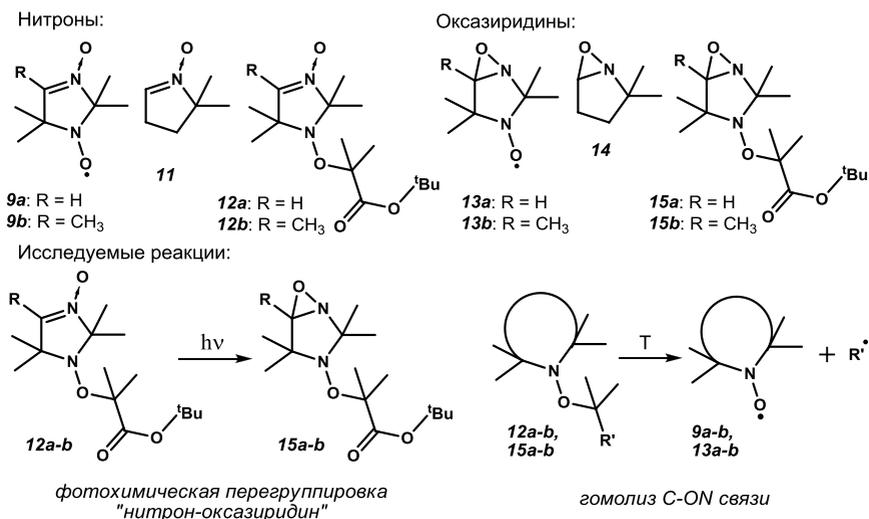


Схема 4 – Объекты исследования

Из литературы известно, что нитроны под воздействием излучения превращаются в соответствующие оксазиридины.[6] По аналогии с 1,3-диполярным

циклоприсоединением, подобная модификация в составе нитроксильного фрагмента алкоксиамина также должна приводить к понижению активационного барьера гомолиза C-ON связи. Это подтверждается проведенными квантово-химическими расчетами. Так фотоперегруппировка «нитрон-оксазиридин» приводит к уменьшению рассчитанного барьера реакции гомолиза на 9 кДж/моль в случае алкоксиамина **12a** и на 8 кДж/моль в случае **12b**.

Помимо влияния на активационный барьер, необходимо также убедиться в стабильности образующегося в ходе гомолиза нитроксильного радикала. Известно, что оксазиридины являются крайне реакционноспособными соединениями.[7] В условиях радикальной контролируемой полимеризации может происходить обратное раскрытие оксазиридинового цикла с образованием нитрона, а также взаимодействие оксазиридинового фрагмента с двойной связью мономера. Наличие любого из этих процессов нивелирует эффект предлагаемого подхода фотохимической активации, поэтому необходимо убедиться в их отсутствии. При этом проводить исследование стабильности оксазиридинового цикла в составе алкоксиамина затруднительно, поскольку при нагревании будет происходить гомолиз. Вместо алкоксиамина было решено использовать похожее по своей структуре соединение **11** (5,5-диметил-1-пирролин-N-оксид, ДМПО), которое также превращается под действием излучения в соответствующий оксазиридин **14**. [8] Нагревание **14** даже в присутствии избытка стирола не приводит к каким-либо значительным изменениям в спектрах ЯМР (Рисунок 6), что свидетельствует о стабильности оксазиридинового цикла. Следовательно, и для аналогичного алкоксиамина также не ожидается наличие побочных процессов в ходе радикальной контролируемой полимеризации.

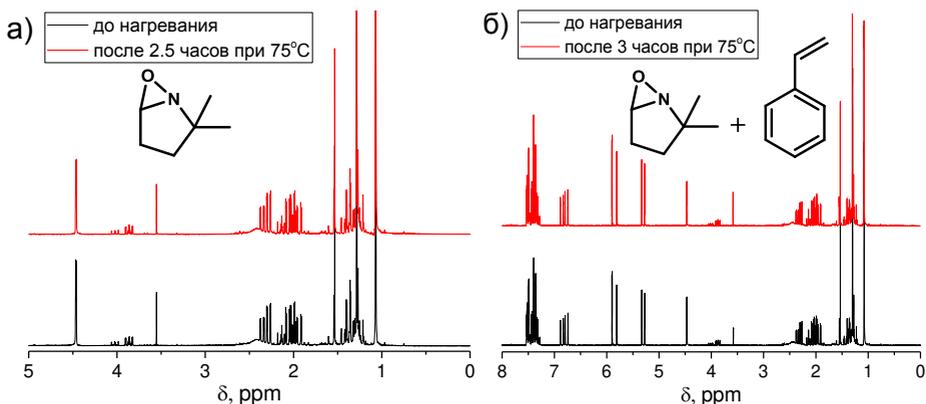


Рисунок 6 – Спектры ^1H ЯМР оксазиридина **14** (а) и смеси стирола и **14** (б) до и после нагревания

Исследование фотохимического превращения алкоксиаминов **12a** и **12b** осуществляли методами УФ и ЯМР спектроскопии, с использованием лазерного излучения на длине волны 266 нм. На Рисунке 7а показана эволюция УФ-спектров исследуемых алкоксиаминов на примере **12a**. Видно постепенное

уменьшение полосы C=N связи, а также поглощения в области 266 нм. Это означает, что продукт фотохимического превращения практически не подвергается воздействию излучения, и его присутствие в системе не сказывается на скорости реакции.

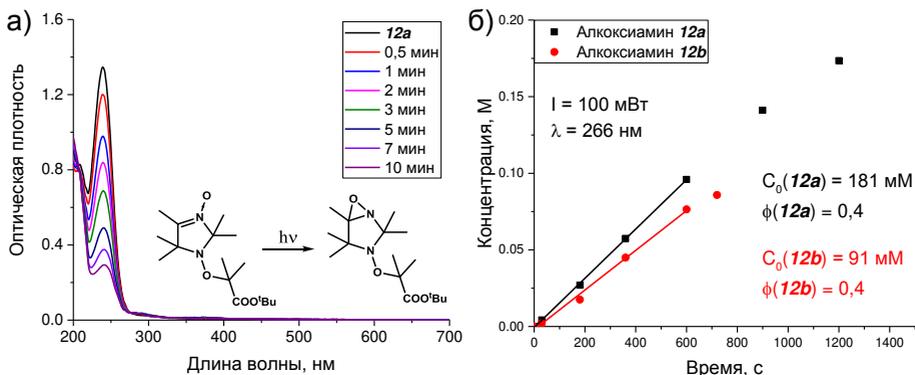


Рисунок 7 – Эволюция УФ-спектра аллоксиамин **12a** в процессе облучения (а) и расчет квантовых выходов фотохимического превращения **12a** и **12b** (б)

Структура образующихся в ходе облучения соединений **15a** и **15b** подтверждена методом ЯМР. Также методом ЯМР был определен квантовый выход исследуемой фотохимической перегруппировки (Рисунок 7б), для обоих аллоксиаминов значение составило около 0,4, что весьма существенно. Стоит отметить, что в спектрах ЯМР не было обнаружено никаких других продуктов. Только на длительных временах облучения (порядка 30 минут) с мощностью 100 мВт начали появляться продукты вторичного фотолиза, однако их вклад пренебрежительно мал – около 5%.

Исследование гомолиза аллоксиаминов **12a-b** и **15a-b** осуществляли методами спектроскопии магнитного резонанса. В случае аллоксиаминов **12a-b** использовали метод ЯМР, в качестве ловушки радикалов выбран тиофенол (Рисунок 8а). Для аллоксиаминов **15a-b** данный метод оказался непригоден, поскольку тиофенол будет восстанавливать оксазиридиновый фрагмент.[7] Данный факт также был подтвержден экспериментально: в присутствии тиофенола наблюдается изменение ЯМР спектра оксазиридина **14**. В этой связи для исследования скорости гомолиза аллоксиаминов **15a-b** выбран метод ЭПР (Рисунок 8б). Полученные значения констант скорости и энергии активации приведены в Таблице 4. Понижение активационного барьера гомолиза в результате перегруппировки составило около 10 кДж/моль, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Таблица 4 – Кинетические данные для гомолиза исследуемых аллоксиаминов

Аллоксиамин	C, мМ	T, К	k _d , 10 ⁻⁴ с ⁻¹	E _a , кДж/моль	k _{NO} , 10 ⁻⁴ с ⁻¹
12a	30	398	1,6±0,1	138	-
12b	30	398	1,4±0,1	139	-
15a	0,2	398	25±0,9	129	21±0,9
15b	0,2	398	23±0,6	130	1,6±0,1

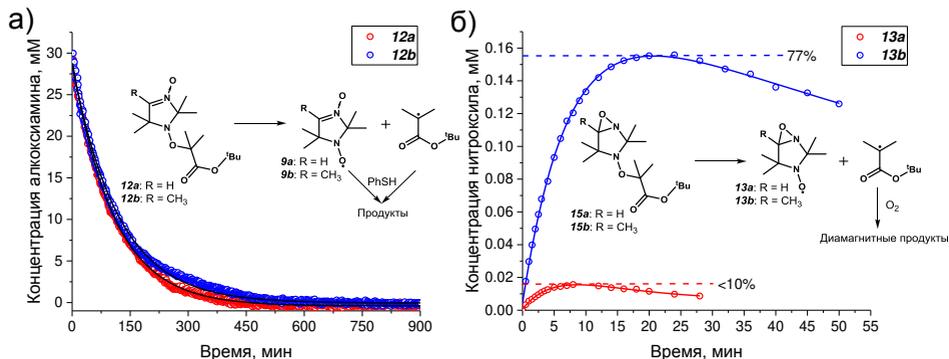


Рисунок 8 – Кинетические кривые реакции гомолиза при 398 К алкоксиаминов **12a** и **12b** (метод ЯМР, а), и алкоксиаминов **15a** и **15b** (метод ЭПР, б)

Отдельного обсуждения заслуживает эволюция концентрации нитроксильных радикалов **13a-b**, образующихся при гомолизе алкоксиаминов **15a-b**. В обоих случаях наблюдается деградация образующихся нитроксильных радикалов после прохождения точки максимума их концентрации. В случае алкоксиамина **15b** максимум концентрации образующегося нитроксильного радикала **13b** составляет 77% от ожидаемой, а константа скорости разложения k_{NO} более чем на порядок меньше, чем константа скорости гомолиза k_d . В условиях радикальной контролируемой полимеризации медленная деградация нитроксильных радикалов предотвращает накопление их избытка, что позволяет избежать ингибирования процесса. Алкоксиамин **15b** удовлетворяет этому условию. Однако в случае алкоксиамина **15a** значение k_{NO} близко к значению k_d , что означает невозможность использования **15a** в качестве инициатора. Этот неожиданный результат, по-видимому, является особенностью имидазолин-N-оксидов, содержащих оксазиридиновую группу, поскольку диамагнитная модельная система **14** не проявляла никаких признаков разложения при нагревании.

Таким образом, предложен и исследован новый подход к активации альдо-/кетонитрон-содержащих алкоксиаминов посредством их фотохимической перегруппировки. Несмотря на то, что фотохимическая активация оказалась непригодной в случае альдонитрон-содержащих алкоксиаминов, для них по-прежнему актуально 1,3-диполярное циклоприсоединение. Напротив, кетонитрон-содержащие алкоксиамины перспективны с точки зрения их фотохимической активации, так как 1,3-диполярное циклоприсоединение к ним кинетически затруднено.[9] Таким образом, эти два метода активации дополняют друг друга. В то же время фотохимическая активация представляется более технологичным решением. Более того, использование широкого круга различных кетонитронов открывает возможность концевой функционализации растущего полимера в процессе радикальной контролируемой полимеризации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнение различных соединений, используемых в качестве ловушек радикалов для определения скорости гомолиза алкоксиаминов. Установлено, что β -меркаптоэтанол, в отличие от тиофенола, неэффективно восстанавливает образующиеся в ходе гомолиза радикалы, что приводит к занижению значения константы скорости гомолиза. Также, для имидазолиновых алкоксиаминов с пиридиновым заместителем, присутствие β -меркаптоэтанол вызывает протекание побочных реакций, искажающих кинетику гомолиза.

2. Исследована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в качестве метода активации альдонитрон-содержащего алкоксиамина. Установлено, что структура присоединяющегося к алкоксиамину мономера не влияет на степень уменьшения активационного барьера реакции гомолиза.

3. Скорость циклоприсоединения мономера к алкоксиамину близка к таковой для соответствующего нитроксильного радикала. Увеличение электрон-акцепторной силы заместителей при двойной связи в молекуле мономера приводит к повышению скорости его 1,3-диполярного циклоприсоединения вплоть до 2-3 порядков.

4. Для полярных мономеров реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения к нитроксильному радикалу протекает быстрее в неполярных растворителях; для неполярных мономеров такой закономерности практически не прослеживается. Наименьшая скорость реакции наблюдается в растворителях, способных к образованию водородной связи.

5. Предложен метод активации алкоксиаминов посредством УФ-облучения. Показано, что фотохимическая перегруппировка «нитрон-оксазирин» приводит к уменьшению энергии активации гомолиза на 10 кДж/моль. При этом альдонитрон-содержащие алкоксиамины не могут являться объектами фотохимической активации ввиду того, что активированный таким образом алкоксиамин в ходе гомолиза дает нестабильный нитроксильный радикал. Напротив, кетонитрон-содержащие алкоксиамины являются перспективными с точки зрения фотохимической активации, поскольку соответствующий нитроксильный радикал достаточно устойчив.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Edeleva, M. Versatile approach to activation of alkoxyamine homolysis by 1,3-dipolar cycloaddition for efficient and safe nitroxide mediated polymerization / M. Edeleva, D. Morozov, D. Parkhomenko et al. // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55, № 2. – P. 190-193.

[2] Bertin, D. 31P NMR measurement of the homolysis rate constant of the C-ON bond of β -phosphorylated alkoxyamines / D. Bertin, D. Gigmes, S. Marque et al. // e-Polymers. – 2003. – Vol. 3, № 1.

[3] Fischer, H. Steric and Polar Effects of the Cyclic Nitroxyl Fragment on the C-ON Bond Homolysis Rate Constant / H. Fischer, A. Kramer, S.R. Marque et al. // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, № 24. – P. 9974-9984.

[4] Alsaiee, A. The face selectivity of 1,3-dipolar cycloaddition reactions of 4-butylloxycarbonyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine 1-oxide / A. Alsaiee, S. Ali // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64., № 28 – P. 6635-6644.

[5] Chapyshev, S. Effect of electronic factors on 1,3-dipolar cycloaddition of 2,4,6-triazidopyridines to tert-butylphosphaacetylene / S. Chapyshev, U. Bergstrasser, M. Regitz // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1996. – Vol. 32., № 1 – P. 59-63.

[6] Sagdeev, R.Z. Magnetic resonance studies of imidazoline nitroxides and their photochemical transformations / R.Z. Sagdeev, A.Z. Gogolev, I.A. Grigoriev et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1984. – Vol. 105, № 2. – P. 223-227.

[7] Davis, F. A. Applications of oxaziridines in organic synthesis / F.A. Davis, A.C. Sheppard // *Tetrahedron*. – 1989. – Vol. 45, № 18. – P. 5703-5742.

[8] Bonnett, R. 424. Experiments towards the synthesis of corrins. Part III. Formation of a bicyclic oxaziran from a Δ 1-pyrroline and from the corresponding nitrene / R. Bonnett, V.M. Clark, A. Todd // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1959. – P. 2102-2104.

[9] Huisgen, R. Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions / R. Huisgen // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1963. – Vol. 2, № 11. – P. 633-645.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

[A1] NMR and EPR Study of Homolysis of Diastereomeric Alkoxyamines / **Cherkasov S.**, Parkhomenko D., Genaev A. et al. // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 21. – P. 5080.

[A2] The Kinetics of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Vinyl Monomers to 2,2,5,5-Tetramethyl-3-imidazoline-3-oxides / **Cherkasov S.A.**, Semikina A.D., Kaletina P.M. et al. // *ChemPlusChem*. – 2021. – Vol. 86, № 8. – P. 1080-1086.

[A3] The Kinetic Solvent Effect on 1,3-Dipolar Cycloaddition of 2,2,5,5-Tetramethyl-3-imidazoline-3-oxide-1-oxyl / **Cherkasov S.A.**, Kaletina P.M., Polienko Y.F. et al. // *ChemPlusChem*. – 2022. – Vol. 87, № 7. – P. e202200119.

Тезисы конференций:

[A4] Investigation of diastereomeric alkoxyamines kinetics homolysis by magnetic resonance / **Cherkasov S.A.**, Edeleva M.V., Salnikov G.E. et al. // VI International School for Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics», Roshchino, Leningrad region, Russia, 2-10 Sep. 2020, P. 43.

[A5] Изучение кинетики 1,3-дипольного циклоприсоединения олефинов к 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксидам / Калетина П.М., **Черкасов С.А.** // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 17-20 мая 2021. – Издательство Томского политехнического университета, 2021. – С. 250.

[A6] Новая кислотно-катализируемая перегруппировка алкоксиаминов / Сальников Г.Е., Генаев А.М., **Черкасов С.А.** и др. // Всероссийская научная

конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», посвященная 90-летию со дня рождения ак. В.А. Коптюга, Новосибирск, Россия, 9-11 июня 2021, С. 49.

[A7] Фотохимическая перегруппировка как подход к управлению скоростью гомолиза алкоксиаминов / **Черкасов С.А.**, Пархоменко Д.А. // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, Россия, 24 сентября – 4 октября 2021. – Издательство «ДОБЛЕСТЬ», 2021. – С. 169.

[A8] Кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения различных мономеров к имидазолин-N-оксидам / Калетина П.М., **Черкасов С.А.**, Семикина А.Д. и др. // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, Россия, 24 сентября – 4 октября 2021. – Издательство «ДОБЛЕСТЬ», 2021. – С. 89.

[A9] Регио- и стереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к имидазолин N-оксидам: теория и эксперимент / Семикина А.Д., Калетина П.М., **Черкасов С.А.** и др. // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, Россия, 24 сентября – 4 октября 2021. – Издательство «ДОБЛЕСТЬ», 2021. – С. 295.

[A10] Новые подходы к активации алкоксиаминов - инициаторов контролируемой радикальной полимеризации / **Черкасов С.А.**, Пархоменко Д.А., Багрянская Е.Г. и др. // Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии-2022», Шерегеш, Кемеровская обл., Россия, 20-26 марта 2022, С. 17.

[A11] The 1,3-dipolar cycloaddition to nitrones and their photorearrangement as activation methods of alkoxyamine homolysis / **Cherkasov S.A.**, Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G. // X International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», Novosibirsk, Russia, 5-9 Sep. 2022 – Novosibirsk State University Publishing Centre, 2022. – P. 13.

[A12] The Kinetic Solvent Effect on 1,3-Dipolar Cycloaddition of 2,2,5,5-Tetramethyl-3-imidazoline-3-oxide-1-oxyl / Parkhomenko D.A., **Cherkasov S.A.**, Kaletina P.M. et al. // X International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», Novosibirsk, Russia, 5-9 Sep. 2022 – Novosibirsk State University Publishing Centre, 2022. – P. 39.