

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Черкасова Сергея Александровича

«Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых материалов с заданными свойствами и характеристиками, а также эффективных методов их получения. Особое место среди новых и перспективных материалов занимают полимерные материалы. Последние достижения современной синтетической химии высокомолекулярных соединений были получены благодаря использованию управляемой радикальной полимеризации, которая открывает возможность синтезировать полимеры с заданной архитектурой и составом. Полимеризация с участием нитроксильных радикалов является одним из методов радикальной контролируемой полимеризации. Возможность регулирования скорости гомолиза алкоксиаминов, которые являются инициаторами данного типа полимеризации, – это ключевой фактор, определяющий успех радикальной контролируемой полимеризации с участием нитроксильных радикалов. Повышение скорости гомолиза алкоксиамина позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах и лучше контролировать молярную массу полимера. С другой стороны, при синтезе термически нестабильных алкоксиаминов возникают проблемы с их хранением и транспортировкой, т.е. необходимо предотвратить постепенное разложение алкоксиаминов. Именно поэтому поиск новых подходов к снижению энергии активации реакции гомолиза алкоксиаминов является важной научной и практической задачей. Таким образом, тема диссертации Черкасова С. А. – *способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации*» представляется весьма **актуальной**. А идея «активации» алкоксиаминов с помощью внешних факторов, а именно методом 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера, содержащего двойную связь, к алкоксиамину, а также фотоперегруппировка нитрон-оксазиридин является оригинальным способом решения поставленной задачи. В качестве методов исследования в работе адекватно использовались современные спектроскопические методы – ЯМР, ЭПР и УФ, дополненные квантово-химическими расчетами.

Целью диссертационной работы является развитие подходов к активации гомолиза алкоксиаминов методами 1,3-диполярного циклоприсоединения и фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин».

Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнений и состоит в (1) установлении влияния структуры винилового мономера, присоединяющегося по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкоксиамину на скорость гомолиза С-ОН связи; (2) установлении влияния свойств растворителя и структуры присоединяющегося винилового мономера на кинетику 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкоксиамину; (3) определении влияния перегруппировки «нитрон-оксазиридин» на активационный барьер гомолиза на примере альдонитрон-содержащего и

кетонитрон-содержащего алкоксиаминов. Важным с *практической точки зрения* является установленные в диссертационной работе факты, что, во-первых, активация кетонитрон-содержащего алкоксиамина посредством фотоперегруппировки приводит к снижению энергии активации гомолиза на 10 кДж/моль, а во-вторых, образующийся в результате гомолиза нитроксильный радикал достаточно устойчив, и, наконец, установлено, что эти свойства можно использовать как способ снижения температуры гомолиза кетонитрон-содержащих алкоксиаминов. Для альдонитрон-содержащих алкоксиаминов важным с *практической точки зрения* представляется способ активации по методу 1,3-диполярного циклоприсоединения, который реально позволяет снизить температуру гомолиза на 15-20°C.

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием при исследовании современных спектральных методов, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Полученные результаты хорошо согласуются как с известными ранее, так и с недавно полученными данными аналогичных зарубежных исследований. Важность полученных результатов подтверждается их опубликованием в международных рецензируемых журналах и апробацией докладами на конференциях.

Диссертация изложена на 133 страницах и содержит 42 рисунка, 18 таблиц и 39 схем. Работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 204 наименования, и двух приложений. Первая глава – это литературный обзор, вторая, третья и четвертая главы содержат результаты проведенных автором исследований и их обсуждение. Структурной особенностью диссертации является отсутствие единой главы, описывающей все применяемые методы исследования, методики проведения экспериментов и математической обработки экспериментальных данных. При этом во второй, третьей и четвертой главе есть достаточные по полноте разделы, посвященные описанию особенности проведения экспериментов и математической обработки результатов, приводится список используемых материалов и реактивов.

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения работы, а также обсуждается степень разработанности темы исследования. Обоснованы актуальность и научная новизна, теоретическая и практическая значимость темы, перечислены основные цели и задачи исследования, а также методология и методы исследования. Сформулированы выносимые на защиту положения, обоснована достоверность полученных результатов, указан личный вклад соискателя, приведен список конференций, где прошли апробацию результаты исследований, перечислены публикации, в которых изложены основные результаты диссертационной работы. Обосновано соответствие диссертационной работы специальности 1.3.17. Приведены сведения о структуре диссертации и благодарности.

Первая глава является литературным обзором, который состоит из пяти частей. В первой части объясняется концепция контролируемой радикальной полимеризации и приводится исторический экскурс, начиная с середины 20 века по настоящее время основных методов радикально-контролируемого полимерного синтеза. Во второй части описываются основные работы, посвященные методу NMP – радикальной полимеризации,

контролируемой нитроксильными радикалами, также приводится описание механизма и кинетики процесса NMP на основе работ Фишера и Марка. Третья часть литературного обзора посвящена известным способам активации алкоксиаминов с целью увеличения константы скорости гомолиза C-ON связи алкоксиаминов, используемых в методе NMP. В четвертой части описываются методы измерения констант гомолиза алкоксиаминов. В пятой заключительной части литературного обзора проведен анализ состояния решаемой проблемы, включающий в себя отсутствие в литературе данных о возможностях фотохимического метода активации алкоксиаминов, а также об отсутствии исследований влияния на кинетику 1,3-диполярного циклоприсоединения структуры присоединяемого к алкоксиамину мономера и свойств среды. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы. К достоинствам этой главы следует отнести большое количество рисунков со схемами структур соединений и химических реакций, которые обсуждаются в тексте, что существенно облегчает восприятие приведенного материала. В целом, обзор написан ясно, дает общую информацию об области “живой”/контролируемой радикальной полимеризации, и безусловно является полезным для того, кто интересуется развитием новых методов контролируемой радикальной полимеризации.

Вторая глава посвящена методологическим особенностям определения скорости гомолиза алкоксиаминов, а именно, в этой главе проводится сравнительное исследование эффективности β -меркаптоэтанола, тиофенола, TEMPO и кислорода в качестве ловушек радикалов, используемых для измерения скорости гомолиза алкоксиаминов. С использованием метода ЯМР автором исследуется кинетика гомолиза различных алкоксиаминов на основе имидазолинов в присутствии ловушек радикалов β -меркаптоэтанола, тиофенола и TEMPO; методом ЭПР исследуется гомолиз алкоксиаминов при использовании растворенного в образце кислорода в качестве ловушки радикалов. Также методом ЯМР автор исследует возможное влияние инверсии азота алкоксиаминов и процесса взаимных превращений диастереомерных алкоксиаминов на биэкспоненциальный характер кинетики гомолиза алкоксиаминов в присутствии β -меркаптоэтанола. Главный результат этой главы – это различие механизмов реакции алкоксиаминов с β -меркаптоэтанолом и тиофенолом, а именно наличие побочных реакций β -меркаптоэтанола с образующимися в ходе гомолиза радикалами. Это проявляется в недостаточной эффективности β -меркаптоэтанола в качестве ловушки радикалов и занижении наблюдаемой константы скорости гомолиза алкоксиаминов.

В третьей главе с использованием спектроскопии ЭПР и ЯМР исследуется кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения алкоксиаминов, содержащего альдонитронную группу, к виниловому мономеру как способ активации гомолиза альдонитрон-содержащих алкоксиаминов. Исследуется влияние строения мономера на скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения. Из температурных зависимостей константы скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения 11 различных мономеров к термически стабильному нитроксильному радикалу, который использовали вместо соответствующего исходного алкоксиаминов, автором были определены кажущиеся энергии активации, а также предэкспоненциальные множители. Предположение о том, что скорость циклоприсоединения к исходному алкоксиамину и соответствующему нитроксильному

радикалу будет приблизительно одинаковой, обосновывается автором диссертации посредством квантово-химических расчетов активационных барьеров для обеих реакций, а также исследованием кинетики циклоприсоединения наиболее реакционно-способных мономеров (метилвинилкетона, н-бутилакрилата, акрилонитрила и N-изопропилакриламида) к алкоксиамину при температуре 328 К, когда константа скорости гомолиза алкоксиамина существенно ниже, чем наблюдаемая константа скорости циклоприсоединения. В результате было показано, что наибольшей скоростью циклоприсоединения обладают мономеры, имеющие электрон-акцепторные заместители при двойной связи. Также, в третьей главе, методом ЭПР исследуется влияние полярности растворителя на кинетику 1,3-диполярного циклоприсоединения наиболее реакционноспособных мономеров к нитроксильному радикалу, соответствующему исходному алкоксиамину, в 9 растворителях различной полярности. Из сравнения полученных экспериментальных данных зависимости константы скорости циклоприсоединения от растворителя и рассчитанных методами квантовой химии энергий сольватации реагентов и переходных состояний автором делается вывод о том, что увеличение полярности растворителя и его способности образовывать водородные связи приводит к снижению скорости циклоприсоединения, при этом сила эффекта растворителя также зависит строения мономера. Установлено, что скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения неполярного стирола слабо зависит от растворителя, в то время как для полярных мономеров наблюдается уменьшение скорости на один порядок при переходе от гексана к метанолу.

В четвертой главе автором предлагается новый подход к активации алкоксиаминов, а именно исследуется возможность фотохимической активации алкоксиаминов посредством перегруппировки «нитрон-оксазиридин». Для этого автором были проведены квантово-химические расчеты энергии активации реакции фотоперегруппировки двух алкоксиаминов, содержащих альдонитронную либо кетонитронную группы, которые показали, что образование оксазиридинового кольца приводит к уменьшению энергии активации гомолиза на 8-9 кДж/моль. Экспериментальное исследование фотоперегруппировки «нитрон-оксазиридин» проводилось при стационарном фотолизе двух алкоксиаминов с кето- либо с альдонитронной группой на длине волны 266 нм, при этом через определенные промежутки времени записывались ЯМР спектры облученных образцов. Методом ЯМР был определен достаточно высокий квантовый выход фотоперегруппировки, который составил 0,4, и выявлено образование двух различных оптических изомеров активированного алкоксиамина. При сравнительном исследовании кинетики гомолиза активированных и не активированных исходных алкоксиаминов были определены константы скорости гомолиза и энергии активации, при этом понижение активационного барьера гомолиза в результате перегруппировки составило 10 кДж/моль, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Также автором было показано, что в ходе гомолиза альдонитронного алкоксиамина образуется нестабильный нитроксильный радикал, который деградирует с константой скорости, близкой к константе скорости гомолиза. Для кетонитронного алкоксиамина в результате гомолиза было выявлено образование медленно деградирующего нитроксильного радикала, тем самым была доказана возможность практического

применения фотохимической активации кетонитрон-содержащих алкоксиаминов как способа снижения температуры гомолиза.

В заключительной части сформулированы основные результаты и выводы работы, которые полно отражают содержание работы.

Замечания и рекомендации по работе

1. Отсутствует необходимый список используемых сокращений и аббревиатур, который облегчил бы восприятие текста диссертации. Некоторые сокращения в тексте приводятся без расшифровки: например, «константы СТВ» - константы сверхтонкого взаимодействия.

2. В литературном обзоре диссертации на стр. 32 соискателем немотивированно подвергается сомнению способ синтеза и хранения рН-переключаемых алкоксиаминов в протонированной форме: «Синтез и уж тем более хранение рН-переключаемых алкоксиаминов в протонированной форме выглядит сомнительно». Этот текст следует сразу после описания работ Еделева с соавт. [132, 133], в которых исследовалось именно влияние протонирования функциональных групп алкоксиамина на кинетику радикально-контролируемой полимеризации различных мономеров, и был сделан вывод, что оно является эффективным инструментом. Таким образом автором бездоказательно подвергается сомнению весь цикл цитируемых работ своих же коллег.

3. В литературном обзоре в части постановки задачи на стр. 41 встречается неудачная формулировка: «Использование β -меркаптоэтанола (ВМЕ) в качестве ловушки радикалов в работе [143], посвященной активации алкоксиамина методом 1,3-диполярного циклоприсоединения, является неочевидным, учитывая, что в литературе нет данных по эффективности данного соединения». Что по мнению автора означает «неочевидность» использования β -меркаптоэтанола? Означает ли это утверждение то, что в статье [143] есть какие-то ошибочные выводы, или автор имеет ввиду что-то другое? Также на стр. 39 литературного обзора автор пишет: «Учитывая, что алкоксиамины являются сложными по своей структуре соединениями, а также отсутствие работ, подтверждающих эффективность β -меркаптоэтанола в качестве ловушки радикалов, полученные в работе [143] результаты, могут быть недостоверными.» Необходимо дать дополнительные пояснения для такого утверждения, потому что соавтором работы [143] является научный руководитель автора диссертации.

4. Главы 2 и 3, по мнению оппонента, слабо проиллюстрированы первичными спектральными данными (ЯМР и ЭПР), которые безусловно есть у автора и присутствуют в опубликованных по теме диссертации работах автора. Использование таких иллюстраций, а именно нескольких ЯМР и ЭПР спектров с отнесениями сигналов, в тексте диссертации повысило бы ее методологическую ценность.

5. На рисунках 5, 6, 12, 13, 15, 31 (кинетические кривые гомолиза алкоксиаминов), на рисунках 9, 11 (графики Эйринга), на рисунке 10 (кинетические кривые эимеризации алкоксиаминов), на рисунке 18 (кинетические данные по изменению эффективной константы СТВ и аррениусовские зависимости), на рисунках 21 и 22 (линейный регрессии Камлета-Тафта), на рисунке 28 (расчет квантового выхода) отсутствуют графические знаки для пределов точности (ошибки) экспериментально полученных результатов.

6. В автореферате во второй главе в явном виде не указаны экспериментальные методы исследования кинетики гомолиза алкоксиаминов в присутствии ловушек радикалов.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рецензируемой диссертационной работы, которая является законченным исследованием, выполненным на современном научно-техническом уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Черкасова Сергея Александровича «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science. Работа оформлена аккуратно, хорошо структурирована, материал представлен в правильной логической последовательности. Качественные иллюстрации дополняют основной текст и облегчают понимание полученных результатов. Название работы соответствует ее содержанию. Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, в том числе 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 5. «поверхности потенциальной энергии взаимодействующих атомно-молекулярных частиц, квантово-химические методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории скоростей химических реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; лазерно-индуцированная химия и фемтохимия; молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения, химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики».

Считаю, что диссертационная работа Черкасова Сергея Александровича «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации» отвечает пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Черкасов Сергей Александрович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук.

наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Фишман Наталья Николаевна

кандидат химических наук

специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

научный сотрудник Лаборатории фотохимических радикальных реакций

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, За

Тел. 8(383) 333 13 33,

Электронная почта: n_s@tomo.nsc.ru

6.12.2022

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Фишман Н. Н. заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.

6.12.2022



Л. В. Яньшолё