

**Отзыв официального оппонента на диссертацию 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»**

Диссертационная работа С.А. Черкасова посвящена исследованию процесса гомолиза алкоксиаминов. Интерес к указанному классу соединений обусловлен возможностью их применения в качестве регуляторов контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимого ингибирования. Данный метод позволяет получать полимеры с заданными значениями молекулярной массы и низкими коэффициентами полидисперсности, что облегчает их переработку в готовые продукты. Не менее важным достоинством метода является возможность получения блок-сополимеров, широко востребованных в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Согласно современным теоретическим представлениям эффективность контроля над процессом контролируемой радикальной полимеризации, протекающей в присутствии нитроксильных радикалов, зависит от энергии связи в соответствующем алкоксиамине – аддукте растущего макрорадикала с нитроксидом. Уменьшение энергии связи позволяет реализовывать процесс при меньших температурах и приводит к увеличению степени контроля над ним. В то же время снижение этой энергии приводит к нестабильности исходных алкоксиаминов, используемых для инициирования процесса, что затрудняет их синтез и хранение. В этом плане актуальной задачей является поиск путей активации алкоксиаминов, позволяющих снизить энергию гомолиза связи в «нужный момент», непосредственно перед проведением процесса полимеризации. Разработка таких подходов является целью представленного диссертационного исследования. С учетом растущего интереса промышленности к процессам контролируемой радикальной полимеризации, тема представленного исследования является актуальной и практически значимой.

Диссертационная работа Черкасова С.А. изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 18 таблиц и 39 схем. Список цитируемой литературы содержит 204 источника. Работа состоит из введения, четырех глав, после которых следует формулировка основных результатов и выводов. Завершают диссертацию список цитируемой литературы и приложения с характеристикой ряда полученных соединений.

Глава 1 диссертации представляет собой обзор литературы по тематике контролируемой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. При этом особый акцент сделан на рассмотрении кинетических особенностей процесса, а также известных подходов к определению константы скорости гомолиза алкоксиаминов и методов ее увеличения. Представленный анализ литературных данных свидетельствует о осведомленности диссертанта о современном положении дел в исследуемой области и наиболее актуальных направлениях исследований. На основании проведенного литературного обзора диссертант делает вывод о том, что наиболее перспективными подходами к увеличению константы гомолиза алкоксиаминов являются проведение 1,3-диполярного циклоприсоединения и фотохимическая активация, и определяет цели диссертационного исследования.

Полученные диссертантом результаты приводятся в главах 2-4 работы. Автор решил отказаться от традиционной для кандидатских диссертаций экспериментальной части, обобщающей методики всех проведенных экспериментов. Вместо этого в начале каждой из отмеченных глав находится краткое описание методик, применявшихся для получения результатов, вошедших в главу.

В главе 2 рассмотрены методологические особенности определения константы скорости гомолиза алкоксиаминов с использованием передатчиков цепи: β -меркаптоэтанола и тиофенола, а также ТЕМПО. Полученные автором результаты свидетельствуют о том, что тиофенол гораздо активнее взаимодействует с радикалами, получаемыми при гомолизе алкоксиаминов, чем β -меркаптоэтанол и его использование является более предпочтительным. При этом взаимодействие алкоксиаминов с β -меркаптоэтанолом является более сложным процессом, включающим несколько параллельных реакций. Тем самым диссертант подвергает сомнению достоверность результатов, ранее полученных его научным руководителем в соавторстве с коллегами из НИОХ СО РАН и опубликованных в Chemical Communications в работе [143], что является несколько неожиданным для диссертации. Интересной особенностью процесса разложения алкоксиамина 2, обнаруженной диссертантом, является его способность к эписмеризации через распад по связи С-О, логично объясняющая биэкспоненциальный характер кинетических кривых.

В главе 3 работы рассмотрена возможность активации нитроксидов за счет 1,3-биполярного циклоприсоединения. В качестве соединений, присоединяющихся к алкоксиамину, были выбраны наиболее важные с точки зрения промышленного применения мономеры, такие как стирол, акрилонитрил, метилметакрилат и ряд других. Процесс 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к алкоксиамину может

сопровождаться гомолизом алкоксиамина. С целью исключения влияния этого процесса на значение определяемой константы гомолиза, диссертантом было проведено определение констант для реакции циклоприсоединения к соответствующим нитроксилам с использованием метода ЭПР. С учетом полученных значений автором делается вывод о том, что в ряде случаев циклоприсоединение протекает существенно быстрее, чем гомолиз, что позволяет определять константы напрямую для алкоксиаминов. Хорошая корреляция между значениям констант, полученных для нитроксильных радикалов и соответствующих алкоксиаминов, подтверждает достоверность их определения и правильность подхода, предложенного диссертантом. Исследование кинетики гомолиза аддуктов алкоксиаминов с мономерами показало, что присоединение мономера приводит к снижению энергии активации реакции примерно на 8 кДж/моль в независимости от природы присоединяемого мономера. Это опять же противоречит данным работы [143], в которой было показано, что в случае присоединения бутилакрилата энергия активации гомолиза снижается на 11 кДж/моль.

Глава 4 диссертации посвящена исследованию возможности снижения реакции активации гомолиза алкоксиамина на основе нитроксила с нитронной группой за счет фотохимической активации с образованием оксазиридинового цикла. Автором установлено, что такая перегруппировка приводит к снижению энергии активации реакции гомолиза на 10 кДж/моль, что является еще более эффективным, чем при 1,3-диполярном циклоприсоединении. При этом наиболее целесообразной является фотоактивация кетонитронов, дающих более стабильные радикалы.

Завершает диссертацию раздел, содержащий выводы. Основные научные результаты, полученные диссертантом, можно свести к следующему:

1. Установлено, что β -меркаптоэтанол не пригоден для определения кинетики гомолиза алкоксиаминов по причине неэффективного восстановления радикалов и протекания побочных реакций, искажающих кинетику гомолиза. Более предпочтительным является использование тиофенола.

2. Показано, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения эффективна в качестве метода активации алкоксиаминов, а структура присоединяющегося к алкоксиамину мономера не влияет на степень уменьшения активационного барьера реакции гомолиза.

3. Установлено, что скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера к алкоксиамину близка к таковой для соответствующего нитроксильного радикала.

4. Показано, что увеличение электрон-акцепторной силы заместителей при двойной связи в молекуле мономера приводит к повышению скорости его 1,3-диполярного циклоприсоединения. В случае полярных мономеров реакция циклоприсоединения быстрее протекает в неполярных растворителях.

5. Предложен метод активации алкоксиаминов посредством УФ-облучения, позволяющий снизить энергии активации гомолиза на 10 кДж/моль.

Необходимо отметить, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современного оборудования, в том числе ЯМР спектроскопии на приборе с рабочей частотой 600 МГц. Наряду с этим диссертант активно применяет спектроскопию ЭПР, электронную спектроскопию и квантово-химическое моделирование. По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих международных изданиях, рецензируемых базами данных WoS и Scopus, входящими в список изданий ВАК. Полученные результаты неоднократно докладывались на конференциях международного и всероссийского уровня.

Следует отметить логичное изложение материала и грамотную интерпретацию полученных результатов. Автором исследована достаточно обширная область на стыке органической и физической химии. При этом диссертант не стесняется отмечать, что ряд обнаруженных фактов и закономерностей нуждаются в дополнительном исследовании, выходящим за рамки данной работы. Работа хорошо вычитана и содержит незначительное количество опечаток и ошибок.

С учетом обширности проведенного исследования, оно вызывает ряд вопросов и замечаний.

1. В диссертации достаточно мало схем, иллюстрирующих протекание тех или иных реакций. Диссертантом приводятся лишь структуры получаемых соединений, но не реакции их образования, что неудобно для восприятия материала. То же следует отнести к спектрам и другим экспериментальным данным. Часть их них приведены в приложениях, на которые, кстати, нет ссылок в тексте. Часть спектров нужно искать в опубликованных автором статьях (с. 49, с. 66), что также неудобно. Схемы, рисунки и другую нужную для оценки достоверности полученных результатов информацию следовало привести непосредственно в тексте, где они обсуждаются, тем более, что объем диссертации сравнительно небольшой.

2. Предложенный диссертантом метод предполагает косвенное определение константы гомолиза и основан на регистрации изменения концентрации продуктов реакции радикалов с их акцепторами. Иными словами определяется эффективная или

кажушаяся константа для сложной реакции, что приводит к определенным ошибкам. На с. 46 работы отмечено, что константа зависит от используемого акцептора радикалов, что само по себе странно. Возникает логичный вопрос: Какова будет эта константа в условиях полимеризации, где соответствующих меркаптанов нет? Фраза «более низкая скорость разложения алкоксиамина 1 в присутствии ВМЕ указывает на недостаточную эффективность данного соединения в роли ловушки радикалов» также является некорректной. Скорость разложения может меняться только, если соответствующий меркаптан взаимодействует непосредственно с алкоксиамином, изменяя кинетическую схему. Но это также будет влиять на достоверность определения константы. В таблицах 5 и 6 приведены константы скорости для одной и той же реакции, определенные разными методами и в различных условиях, которые отличаются между собой. К сожалению, диссертантом не указано, где истинные константы, которыми можно пользоваться при планировании экспериментов по полимеризации. На мой взгляд, диссертанту стоило использовать термины «кажушаяся» или «эффективная» константа и особо отразить этот момент во введении или заключении.

3. Согласно приведенным данным (с. 58-59) гомолиз алкоксиаминов 2 в присутствии ВМЕ приводит к образованию большого спектра продуктов, образование которых подтверждено методом ЯМР. Вместе с тем в тексте отсутствуют спектры и их описание, подтверждающие образование этих продуктов. Сама по себе задача идентификации такого большого количества соединений в смеси методом ЯМР является крайне сложной, а ее решение не всегда однозначным. Однозначное образование отмеченных продуктов должно было быть подтверждено и другими методами, например, хроматографией или хромато-масс-спектрометрией.

4. Исходя из данных, приведенных на с 68., активированные циклоприсоединением алкоксиамины отделяли от остатков мономера методом сушки под вакуумом. При таком подходе в конечных продуктах могут содержаться как исходные алкоксиамины, так и возможные побочные продукты. Из описания экспериментов не ясно, как подтверждалась чистота и доказывалось строение полученных соединений.

5. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, приведенная на схеме 33, может приводить к образованию двух стереоизомеров для каждого из соединений 11a-k в зависимости от взаимного расположения в пространстве радикала R и C-N-O фрагмента. К сожалению, данный факт в работе никак не обсуждается, хотя он может влиять как на кинетику 1,3-диполярного циклоприсоединения, так и на определенные константы гомолиза алкоксиаминов.

6. Диссертантом проводится исследование термической стабильности полученных алкоксиаминов с оксазиридиновыми циклами и их реакционной способности по отношению к стиролу, на основании которого делается вывод том, что «метод фотоактивации действительно может быть успешно применен в рамках контролируемого полимерного синтеза» (с. 95). На мой взгляд, такой вывод делать нельзя не изучив реакционную способность оксазиридинового цикла по отношению к свободным радикалам, принимающим участие в процессе полимеризации, особенно с учетом справедливо отмеченной на с. 40 высокой реакционной способности данного класса соединений.

7. Достаточно большая часть литературного обзора посвящена рассмотрению кинетики контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Целью исследования является получение активированных алкоксиаминов, пригодных для использования в процессе КРП. Это же отражено в ее названии. Вместе с тем в самой работе описания экспериментов по полимеризации не приводится. На мой взгляд, было бы логичным провести эксперименты по полимеризации для подтверждения предположения, высказанного автором. Если у диссертанта нет соответствующих компетенций, можно было договориться с коллегами, в том числе и из других научных центров.

Следует отметить, что приведенные выше замечания ни в коей мере не затрагивают основные выводы, сделанные на основании полученных результатов, и научные положения, выносимые на защиту. Представленные в работе данные и их грамотное обсуждение свидетельствуют о том, что диссертант является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики. Обсуждаемая работа – цельное и законченное в рамках сформулированных задач научное исследование, которое вносит существенный вклад в развитие химической физики и химии нитроксильных радикалов.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования в полной мере отражают материалы работы, представленной к защите. Сделанные по результатам экспериментальных исследований заключения и выводы вполне логичны, достоверны и обоснованы.

Считаю, что диссертационная работа «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации» отвечает критериям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Черкасов Сергей Александрович, заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Гришин Иван Дмитриевич

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Почтовый адрес: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Химический факультет.

тел. +7 (831) 462-35-50

e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Я, Гришин Иван Дмитриевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 01 » декабря 2022 г.

Подпись Гришина И.Д. заверяю
Ученый секретарь совета Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
кандидат социологических наук



Л.Ю. Черноморская