

Утверждаю

И.о. директора Федерального Государственного
Бюджетного Учреждения Науки
«Федеральный Исследовательский Центр»
Институт катализа им. Г.К. Борескова

Профессор И.В. Зиньков

Мартьянов О.Н.

« 1 » декабря 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу Черкасова Сергея Александровича «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность работы

Контролируемая радикальная полимеризация – важнейший метод получения полимерных материалов со сложной архитектурой, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением и заданным значением молекулярной массы. Один из вариантов такой полимеризации осуществляется с использованием нитроксильных радикалов. Ключевыми соединениями при этом являются алкоксиамины $R^1R^2NOR^3$. При нагревании алкоксиамина с мономером (олефином) в результате гомолиза алкоксиамина возникают радикальные частицы, которые и ведут *радикальную контролируемую полимеризацию* (РКП). Для контроля процесса полимеризации важно иметь возможность управлять скоростью гомолиза алкоксиамина. Поэтому поиск перспективных способов активации алкоксиаминов, которые позволили бы менять скорость их гомолиза – актуальная и интересная задача. В диссертации рассматриваются два способа такой активации: (1) 1,3-диполярное присоединение мономера к альдонитронной группе, входящей в состав алкоксиамина и (2) фотохимическая перегруппировка нитронной группы алкоксиамина в оксазиридиновую группу. Цель исследования получить количественные данные о влиянии строения реагентов и природы растворителя на кинетику процессов 1,3-диполярного присоединения и на кинетику гомолитического распада ряда алкоксиаминов. Полученные данные необходимы для анализа эффективности этих потенциальных инициаторов РКП процессов.

Диссертационную работу Черкасова С.А. можно отнести к поисковому исследованию, направленному на улучшение свойств инициаторов РКП процессов на основе детальных представлений о кинетике и механизме протекающих в реакционной системе процессов.

Содержание работы. Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение; литературный обзор (глава 1); экспериментальную часть (глава 2); главы 3 и 4, посвященные обсуждению результатов; выводы; список литературы, насчитывающий 205 наименования, и два приложения со спектральной информацией. Работа изложена на 136 страницах, содержит 31 рисунок, 16 таблиц и 39 схем.

В литературном обзоре (первая глава) проанализированы методы, позволяющие модифицировать свойства алкоксиаминов – ключевых регентов процессов РКП. Сделан вывод о том, что на текущий момент 1,3-диполярное циклоприсоединение к альдонитронной группе инициатора является единственным достаточно разработанным методом, позволяющим влиять на эффективность протекания процесса РКП. В этой связи весьма актуальным представляется изучение влияния строения мономера и природы растворителя на кинетику 1,3-диполярного циклоприсоединения и на кинетику гомолитического распада модифицированного таким образом алкоксиамина.

Автор также справедливо отмечает, что фотохимический метод модификации алкоксиаминов за счет превращения альдонитронной или кетонитронной группы алкоксиамина в оксазаридиновою группу до настоящего момента не рассматривался в литературе. Поэтому интересно было проверить возможность и эффективность такой модификации.

В экспериментальной части (вторая глава) автор рассматривает методические особенности определения скорости гомолиза алкоксиаминов. Был сопоставлен ряд радикальных ловушек с детальным анализом кинетики гомолиза и возможных побочных реакций. На основе проведенного анализа сделано заключение о недостаточной эффективности β-меркаптоэтанола для количественного исследования кинетики гомолиза алкоксиаминов.

В третьей главе диссертации показано, что скорость реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения олефинов к альдонитронной группе алкоксиаминов зависит от структуры олефина. Олефины с электрон-акцепторными заместителями при двойной связи характеризуются повышенными скоростями циклоприсоединения. Для полярных мономеров характерно уменьшение скорости реакции циклоприсоединения с увеличением полярности среды, тогда как для неполярных мономеров такой эффект отсутствует. Установлено, что в результате 1,3-диполярного присоединения мономера энергия активации гомолиза алкоксиамина снижается на 8 кДж/моль. Причем величина этого снижения слабо зависит от природы мономера. Уменьшение энергии активации гомолиза алкоксиамина понижает

оптимальную температуру проведения процесса РКП, что существенно для его практической реализации.

Четвёртая глава диссертации посвящена исследованию влияния фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин» на кинетику распада алкоксиаминов. Основным результатом этого раздела – это демонстрация того, что данный метод активации может оказаться перспективным только в случае кетонитрон-содержащих алкоксиаминов, тогда как в случае альдонитрон-содержащих аналогов имеет место быстрая деградация возникающих нитроксильных радикалов, которая неприемлема для эффективной реализации РКП процесса.

Достоверность полученных результатов. Достоверность основных выводов диссертации не вызывает сомнений. Для анализа строения основных реагентов и побочных продуктов исследуемых реакций профессионально использовался арсенал современных ЯМР методик, таких как NOESY/EXSY, HSQC, HMQC. Кинетические измерения методом ЯМР и ЭПР выполнены на высоком уровне с адекватной оценкой точности полученных результатов. Полученные кинетические параметры хорошо согласуются с литературными данными для родственных превращений.

Новизна полученных результатов. В работе Черкасова С. А. впервые для широкого круга мономеров исследована кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкоксиаминам на основе имидазолин N-оксидов. Проанализировано влияние данной трансформации на кинетику гомолитического распада алкоксиамина. Полученные данные необходимы для оценки эффективности полученных соединений в осуществлении радикальной контролируемой полимеризации. Самостоятельную ценность и новизну имеют данные по фотохимической активации кетонитрон-содержащих алкоксиаминов..

Полученные результаты могут иметь **практическую ценность** для оперативной оценки потенциальной эффективности различных инициаторов РКП процессов.

Степень обоснованности научных положений и выводов. Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена большим объёмом непротиворечивого экспериментального материала, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, грамотной и достаточно осторожной интерпретацией полученных результатов. Выводы достоверные и полностью отражают основное содержание работы.

Замечания.

- (1) В работе предложен метод активации кетонитрон-содержащих алкоксиаминов под действием ультрафиолетового излучения. Однако не приводятся какие-либо

экспериментальные данные, подтверждающие, что такая активация действительно практически осуществима в условиях реального процесса РКП и значительно влияет на его протекание.

- (2) Обычно первые выводы диссертации содержат информацию о наиболее важных достижениях работы. Поэтому вряд ли было целесообразно в качестве первого вывода использовать не самый существенный результат, который заключается в том, что β -меркаптоэтанол не достаточно эффективен как ловушка радикалов при оценке скорости гомолитического распада алкоксиаминов.
- (3) Имеется ряд неудачных с точки зрения хорошего научного языка фраз. Например, стр.6 «Данный метод активации можно проводить *in situ* в процессе полимеризации» стр.9 «Достоверность обеспечена тщательными и многосторонними подходами к объектам исследования». Сама по себе без соответствующего обоснования эта фраза, на мой взгляд, неинформативна.
- стр.10 «Экспериментально установлен эффект на энергию активации гомолиза C-ON связи».
- Стр. 73 «Из-за конструкционной особенности ЭПР спектрометр выдает спектр в виде первой производной». Отличный от ЯМР вид спектра ЭПР обусловлен используемой в ЭПР спектроскопии методикой для увеличения отношения сигнал/шум, а не конструкционными особенностями.
- Стр. 103. «Эффект предлагаемой в рамках данной работы метода фотоактивации в обоих случаях составил...». Опечатка
- Не стоит использовать не украшающие научный язык выражения типа «данная перегруппировка имеет место быть».
- Стр. 87. Неудачная фраза ... «Диэлектрическая проницаемость количественно не описывает зависимость кинетики от растворителя».

Заключение

Сделанные замечания не затрагивают сути основных выводов диссертации. Диссертационная работа имеет логичную структуру, достаточно чёткие формулировки, хорошо оформлена, автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основное содержание диссертации изложено в трёх статьях в журналах, рекомендованных ВАК. Диссертационная работа на тему «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации» является законченной научно-

квалификационной работой. Она полностью соответствует критериям п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённом постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а её автор Черкасов Сергей Александрович заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17- «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на семинаре отдела механизмов каталитических реакций №7 от 7.11. 2022.

Отзыв составил:

Талзи Евгений Павлович

Доктор химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ» (1992)

630058, Новосибирск, пр.акад.Лаврентьева, 5

ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН)

E-mail: talsi@catalysis.ru, тел.8(383)3269578

Главный научный сотрудник отдела исследования механизмов каталитических реакций
Института катализа СО РАН,

доктор химических наук, профессор

Е. П. Талзи

подпись Е. П. Талзи заверяю

Учёный секретарь Института катализа СО РАН

Кандидат химических наук

М.О. Казаков