

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 28.12.2022, № 30

О присуждении Черкасову Сергею Александровичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация *«Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 27 октября 2022 г., протокол № 26, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Черкасов Сергей Александрович*, 1995 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). В 2022 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2017 года С.А. Черкасов работает в НИОХ СО РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории магнитной радиоспектроскопии НИОХ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук **Пархоменко Дмитрий Александрович**, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии НИОХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Гришин Иван Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), г. Нижний Новгород;
2. **Фишман Наталья Николаевна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории фотохимических радикальных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, руководителем НТК по исследованию механизмов каталитических реакций **Талзи Евгением Павловичем**, утверждённом директором, доктором химических наук, академиком РАН, профессором **Бухтияровым Валерием Ивановичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Черкасов С.А., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по

специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

- (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.8 «Достоверность обеспечена тщательными и многосторонними подходами к объектам исследования». Сама по себе без соответствующего обоснования эта фраза, на мой взгляд, неинформативна. Стр. 72 «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 конструктивными особенностями. Стр. 100. «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. 86. неудачная фраза ... «Диэлектрическая проницаемость количественно не описывает зависимость кинетики от растворителя».

Соискатель имеет 8 научных работ (из них 3 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Девять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. NMR and EPR Study of Homolysis of Diastereomeric Alkoxyamines / **Cherkasov S.A.**, Parkhomenko D.A., Genaev A.M. et al. // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 21. – P. 5080.
2. 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.
3. 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.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, из них пять содержат замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук *Попова Антона Александровича*, научного сотрудника, лаборатории химии редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН);
- доктора химических наук, профессора *Бажина Николая Михайловича*, главного научного сотрудника лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН;
- кандидата химических наук *Кадына Евгения Дмитриевича*, младшего научного сотрудника лаборатории молекулярной динамики и структуры ИХКГ СО РАН;

- кандидата химических наук *Демакова Павла Андреевича*, научного сотрудника лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИХХ СО РАН;
- кандидата физико-математических наук, доцента *Стася Дмитрия Владимировича*, старшего научного сотрудника лаборатории быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН;

В отзывах на автореферат имеются следующие вопросы и замечания: (1) Для описания температурной зависимости константы скорости реакции было выбрано уравнение Аррениуса? Применяли ли другие температурные зависимости? (*Попов А.А.*); (2) В тексте автореферата встречаются неудачные и неточные формулировки. Например, «...уменьшение избытка PhSH практически не влияет на кинетику разложения алкоксиамина...» (с. 8), «...влияние 1,3-диполярного циклоприсоединения на скорость гомолиза C-ON связи алкоксиамина составляет около 8 кДж/моль...» (с. 10), «...ЭПР спектр пишется...» (с. 12) (*Попов А.А.*); (3) Видит ли автор возможности использования фотохимии в промышленных установках? (*Бажин Н.М.*); (4) На стр. 9 автор пишет «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». Судя по структурам 2 и 3, а также 4 и 5, восстановление алкильного радикала, образующегося в ходе гомолиза 2 должно давать структуру 5, а для соединения 3 – структуру 4, т.е. структуры 4 и 5 перепутаны местами (*Кадицын Е.Д.*); (5) Не до конца понятно строение графика на рис. 5. Правильно ли я понимаю, что параметры π^* , α и β изменяются вдоль оси x синхронно, а параметры регрессии подобраны так, чтобы аппроксимирующая прямая проходила под углом 45° ? (*Кадицын Е.Д.*); (6) На диаграмме в рисунке 4 недостает скорости присоединения к нитроксильному радикалу малеинового ангидрида и N-фенил малеимида в гексане. Определялись ли эти константы, и

если нет, то почему? (*Демаков П.А.*); (7) Представленная в автореферате интерпретация создает ложное впечатление, что введение ловушки на продукт реакции изменяет константу скорости и энергию активации реакции гомолиза. Можно ли использовать одну и ту же ловушку для сравнения между собой разных алкоксиаминов, даже если она не самая эффективная из возможных? (*Стась Д.В.*); (8) Почему можно было заранее ожидать, что 1,3-диполярное циклоприсоединение по нитронной группе (а затем и фотоперегруппировка по нитронной группе) должно активировать алкоксиамин в отношении гомолиза? (*Стась Д.В.*); (9) Все ли правильно в формуле на с. 12 и чуть ниже, нет ли в ней опечаток, или с ней сделано какое-то дополнительное упрощающее преобразование, тогда в чем оно состоит? (*Стась Д.В.*)

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Гришин И.Д.:

- 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.
- 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 кажущаяся 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 «кажущаяся» или «эффективная» константа и особо отразить этот момент во введении или заключении.

- 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.
- 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.

- Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, приведенная на схеме 33, может приводить к образованию двух стереоизомеров для каждого соединения 11 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.
- 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.
- 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.

Фишман Н.Н.:

- 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.
- 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.
- 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 в виду 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.

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

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Черкасова С.А. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Черкасов С.А. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области химической физики и установления механизмов химических реакций, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя, и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- показано, что β -меркаптоэтанол является неэффективной ловушкой радикалов для исследования скорости гомолиза алкоксиаминов, в некоторых случаях его присутствие в системе вызывает побочные процессы, искажающие кинетику и не имеющие отношения к гомолизу;

- установлена взаимосвязь скорости гомолиза C-ON связи и структуры диполярфила, присоединяющегося по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения к альдонитрон-содержащему алкоксиамину;

- установлено влияние свойств растворителя и структуры диполярфила на скорость его 1,3-диполярного циклоприсоединения альдонитрон-содержащему нитроксильному радикалу;

- впервые проведена активация алкоксиаминов посредством фотохимической перегруппировки альдо-/кетонитронного фрагмента в оксазиридиновый.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученный набор констант скорости циклоприсоединения широкого круга олефинов к альдонитрон-содержащему нитроксильному радикалу позволяет рассчитать оптимальную температуру полимеризации при активации алкоксиаминов данным способом. Кроме того, полученные температурные зависимости могут быть использованы при исследовании сложных процессов, в механизм которых вовлечена стадия 1,3-диполярного циклоприсоединения к имидазолин-N-оксидам. Также расширено понимание реакционной способности

оксазиридинов, полученных на основе имидазолин-N-оксидах, а именно отсутствие реакции с виниловыми мономерами и довольно высокая термическая стабильность.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в возможности уменьшения температуры полимеризации за счет более быстрого гомолиза активированного алкоксиамина. При этом в случае активации методом 1,3-диполярного циклоприсоединения степень уменьшения барьера гомолиза не зависит от используемого олефина в качестве активатора, что открывает возможность *in situ* активации вне зависимости от полимеризуемого мономера. В случае если мономер присоединяется медленно по сравнению со скоростью гомолиза, можно предварительно активировать алкоксиамин в отдельно взятом объеме, используя для этой цели любой диполярофил и подходящий растворитель. Метод фотохимической перегруппировки «нитрон/оксазиридин» позволяет активировать не только альдонитроны, но и кетонитроны. При этом использование кетонитрон-содержащих алкоксиаминов для их фотохимической активации более предпочтительно ввиду образования достаточно стабильного оксазиридина. Кроме того, использование различных кетонитронов открывает возможность дополнительной концевой функционализации образующегося полимера.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов спектроскопии магнитного резонанса; *проведено* тщательное сопоставление полученных результатов с большой совокупностью экспериментальных данных, полученных методами ЭПР и ЯМР спектроскопии, а также с результатами теоретических расчётов. Опубликованные материалы прошли независимую экспертизу, результаты представлены на международных конференциях с участием известных специалистов, работающих в области фотохимии и механизмов радикальных реакций.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, проведении всех ЭПР и ЯМР экспериментов по определению скорости циклоприсоединения к альдонитрон-содержащему нитроксильному радикалу, фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин» и гомолизу всех исследованных алкоксиаминов, численной обработке полученных кинетических данных и отнесении сигналов ЯМР к структурам найденных соединений. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 «атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов...» и п. 5 «поверхности потенциальной энергии взаимодействующих атомно-молекулярных частиц, квантово-химические методы их расчета; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; лазерно-индуцированная химия и фемтохимия; экспериментальные методы изучения химической, энергетической и спиновой динамики»). Соискатель Черкасов С.А. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 28 декабря 2022 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по определению влияния структуры диполярфилов и растворителя на скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения к альдонитрон-содержащему нитроксильному радикалу, а также влияния этого процесса и фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин» на активационный барьер реакции гомолиза алкоксиаминов присудить **Черкасову Сергею Александровичу** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 18, против присуждения учёной степени - 1, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

29.12.2022 г.