ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Кущ Ольги Василівни «Механізми дії N-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах полімеризації та окиснення»,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертації. Інтерес до N-гідроксіфталіміду як високоселективного радикального каталізатора окиснення органічних субстратів молекулярним киснем, різко зросла за останні роки. На його основі створюються унікальні каталітичні системи, що забезпечують високу селективність процесів зі збереженням достатньо високої конверсії субстратів. Використання окисника - молекулярного кисню в досліджуваних процесах є ще однією суттєвою перевагою таких систем і відповідає на виклики сьогодення – необхідність створення екологічних високоефективних процесів, що відрізняються високою атомною селективністю і низьким Е-фактором.

Основною реакційною часткою в радикально-ланцюгових процесах за участю N-гідроксифталіміду є фталімід-N-оксильний радикал, що утворюється *in situ*. Нітроксильні радикали – найрозповсюдженіший клас стабільних органічних радикалів, які нетоксичні, володіють широкими синтетичними можливостями та успішно застосовуються у різноманітних сферах. Хімія нітроксильних радикалів успішно розвивається, демонструючи, що потенціал цих сполук є далеко не вичерпаним. Як приклад – це непритаманна для нітроксильних радикалів здатність фталімід-N-оксильних радикалів приєднуватись за подвійним зв'язком і можливість ініціювати радикальну полімеризацію, у тому числі оксидативну.

Для з'ясування складних багатостадійний механізмів процесів окиснення і полімеризації, а також визначення оптимальних умов отримання кисневмісних продуктів виникає необхідність у комплексному систематичному дослідженню радикально-ланцюгових процесів у присутності N-гідроксифталіміду та чинників, які впливають на перебіг цих процесів.

Робота виконана у відділі досліджень радикальних реакцій Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України та відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України у межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Каталіз йонними супрамолекулярними галідами реакцій виродженого розгалуження при окисненні алкілбензолів молекулярним киснем», номер державної реєстрації 0105U001018, «Дослідження каталітичної дії гідроксиімідів та амінів у процесах радикально-ланцюгового окиснення та полімеризації алкіларенів та вінільних сполук», номер державної реєстрації 0107U010880 та «Каталітичні системи на основі гідроксиімідів і металів змінної

валентності для отримання кисневмісних мономерів шляхом окиснення субстратів молекулярним киснем», номер державної реєстрації 0112U007579.

Наукова новизна і практична значимість роботи. Автором розв'язано важливу наукову проблему фізичної хімії – теоретично і експериментально обгрунтовано механізми дії *N*-гідроксифталіміду у радикально-ланцюгових процесах полімеризації і окиснення різних за структурою органічних сполук. Встановлено, що у процесах полімеризації NHPI проявляє властивості ініціатора через здатність фталімід-N-оксильних радикалів приєднуватись за подвійним зв'язком вінільних сполук і властивості каталізатора в процесах окиснення молекулярним киснем, де ключовою реакцією є відрив атома водню від реакційних С-Н зв'язків радикалом PINO.

Вперше за допомогою спектроскопічних методів детально досліджено фталімід-N-оксильний радикал – ключовий інтермедіат у радикальних процесах за участю NHPI. Встановлено електронну структуру фталімід-N-оксильних радикалів шляхом дослідження ЕПР-спектрів з використанням різних методик генерування радикала, з'ясовано розподіл спінової густини в нітроксильному радикалі. Методом УФ-спектроскопії виміряно константи швидкості реакції спонтанного розпаду радикала.

З'ясовано механізм ініціювання *N*-гідроксифталімідом процесів радикальної полімеризації вінільних мономерів. Експериментально доведено утворення комплексів між ініціатором та мономером, розпад яких призводить до утворення активних радикалів, здатних вести ланцюг. Показано, що радикали PINO беруть участь у стадіях ініціювання та обриву, а *N*-гідроксифталімід впливає на стереоструктуру та функціональність полімера.

Вперше отримано константи швидкості реакції приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до π-зв'язку вінільних сполук різної структури. Радикал проявляє електрофільність у таких реакціях і демонструє високу активність щодо мономерів з електронодонорними замісниками у α-положенні до подвійного зв'язку.

Вперше показано, що *N*-гідроксифталімід є ефективним ініціатором оксидативної полімеризації вінільних мономерів з утворенням відповідних поліпероксидів, структура яких була детально досліджена. Запропоновано схему процесу.

З'ясовано механізм дії *N*-гідроксифталіміду у процесах окиснення органічних сполук на прикладі окиснення молекулярним киснем аценафтену. *N*-гідроксифталімід працює в цих системах як ефективний каталізатор, селективність дії якого пояснюється підвищенням довжини ланцюга. Отримано кінетичні параметри окремих стадій процесу, встановлено чинники, що визначають швидкість і селективність процесу.

У роботі отримано великий масив кінетичних даних для реакцій відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від молекул з реакційними С-Н зв'язками. Показано вплив ентальпійного, ентропійного та полярного факторів на перебіг реакції, проаналізовано вплив розчинника, вивчено кінетичний ізотопний ефект.

У роботі показано, що каталіз окиснення алкіларенів системами *N*-гідроксифталімід – ацетат кобальту (II) в оцтовій кислоті відбувається через утворення активних комлексів за участю каталізатора, солі кобальту, розчинника і кисню. Фталімід-*N*-оксильні радикали утворюються у внутрішній сфері кобальту і далі залучаються у каталітичний цикл.

Встановлено значний вплив структури *N*-гідроксифталімідів на ефективність каталізу при використанні як співкаталізаторів солей кобальту та міді.

Ступінь обгрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій. Сформульовані у дисертаційній роботі висновки та узагальнення базуються на великому обсязі експериментального матеріалу і застосуванні сучасних фізико–хімічних та інструментальних методів дослідження (газоволюмометричний, дилатометричний методи, ЕПР-, УФ-, ЯМР-, ІЧ-спектроскопія, газо-рідинна хроматографія, квантово-хімічні розрахунки), що забезпечило одержання достовірних результатів.

Повнота відображення матеріалів дисертації в опублікованих працях та особистий внесок у них автора. Основні результати та положення дисертаційної роботи Кущ О.В. викладені в 23 наукових статтях, з них 10 у наукових фахових виданнях України і 13 у зарубіжних періодичних виданнях, в 2 патентах і в 20 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та симпозіумах. Постановка задач, планування й організація експериментів, вибір об'єктів дослідження, обробка, інтерпретація і узагальнення результатів та підготовка публікацій належать автору. У формуванні наукового напряму брав участь науковий консультант д-р хім. наук, проф. Й. О. Опейда. Експериментальні дані були отримані спільно із співробітниками групи відділу досліджень радикальних процесів ІнФОВ НАНУ, очолюваної автором.

Загальні дані про структуру дисертаційної роботи та ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації. Дисертаційна робота Кущ О.В. складається зі вступу, восьми розділів, висновків і списку використаної літератури (477 посилань). Основний зміст роботи викладений на 270 сторінках машинописного тексту та містить 126 рисунків, 47 таблиць і 36 схем. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації.

У **вступі** обгрунтовано актуальність досліджень, сформульовано мету дисертаційної роботи, поставлено конкретні задачі для її досягнення, сформульовано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ містить аналіз літератури щодо сучасних уявлень про механізми радикально-ланцюгових процесів – ініційованої полімеризації та каталітичного окиснення органічних сполук за участю *N*-гідроксифталіміду. Обгрунтовано необхідність проведення широкого спектра досліджень для виявлення і створення нових ефективних ініціаторів та каталізаторів.

У **другому розділі** охарактеризовано основні об'єкти, методики дослідження та використане обладнання.

Третій розділ «Фізико-хімічні властивості фталімід-*N*-оксильного радикала» включає ЕПР- і УФ-спектроскопічні дослідження фталімід-*N*-оксильного радикала, який є активною формою каталізатора.

ЕПР-спектр радикала, генерованого шляхом окиснення *N*-гідроксифталіміду неорганічним (ацетат свинцю (IV)) та органічним окисником (йодобензол діацетат), дозволяє отримати інформацію щодо розподілу спінової густини між N-O фрагментом радикала і протонами в 4 і 5 положеннях бензольного кільця.

Досліджено реакцію спонтанного неефективного розпаду фталімід-*N*-оксильного радикала, отримано константи швидкості розпаду у різних розчинниках.

У **четвертому розділі «Дія *N*-гідроксифталіміду в процесах радикальної полімеризації»** проведено дослідження механізму дії *N*-гідроксифталіміду у процесах радикальної полімеризації вінільних мономерів. На прикладі метилметакрилату представлено детальне дослідження кінетики полімеризації. Показано, що *N*-гідроксифталімід ініціює полімеризація через утворення Н-комплексів між *N*-гідроксифталімідом та метилметакрилатам, ропад яких призводить до утворення фталімід-*N*-оксильних та алкільних радикалів мономеру. Наявність таких радикалів доведено експериментально.

У роботі також показано, що завдяки можливості утворювати комплекси за рахунок водневих зв'язків, N-гідроксифталімід в реакціях радикальної полімеризації виконує подвійну функцію – виступає і як ініціатор, і як стереорегулятор. Контроль стадії продовження ланцюгів відбувається внаслідок утворення комплексів між передкінцевими ланками зростаючого макрорадикала і молекулою NHPI, що призводить до утворення поліметилметакрилату з підвищеним вмістом синдіотактичних послідовностей.

Вперше проведено виміри констант швидкості реакції приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до π-зв'язку вінільних сполук (α-метилстирол, стирол, метилметакрилат, метилакрилат, акрилова кислота, акриламід, акрилонітрил). Наведена в літературі база констант приєднання нітроксильних радикалів до ненасичених сполук є дуже обмеженою через невисоку реакційну здатність нітроксидів в реакціях радикального приєднання. Автором показано, що при переході від α-метилстиролу до

акрилонітрилу значення k_{add} дуже різко знижується - зміна константи швидкості приєднання радикала PINO до вінільної сполуки антибатна потенціалу іонізації мономерів, тобто в реакції приєднання радикала до π-зв'язку важливу роль відіграють донорно-акцепторні взаємодії між реагентами.

П'ятий розділ «Окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем у присутності *N*-гідроксифталіміду». Автором вперше представлено дослідження оксидативної полімеризації вінільних мономерів (α-метилстирол, стирол, метилметакрилат, акрилонітрил) у присутності *N*-гідроксифталіміду. Вивчено кінетичні закономірності, отримано рівняння загальної швидкості окиснення вінільних мономерів, запропоновано постадійну схему процесу. Ідентифіковано і досліджено високомолекулярні і низькомолекулярні продукти окиснення за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що поліпероксиди представляють регулярні кополімери відповідного мономеру та кисню, досліджено їхню термостабільність методом термогравіметрії.

Досліджено зв'язок між хімічною структурою радикалів та їх реакційною здатністю в умовах безкисневої та оксидативної полімеризації. Показано, що «фільність» радикалів у таких системах може мати вирішальне значення. Так, висока активність фталімід-N-оксильних радикалів у процесах полімеризації пояснюється його більш високою електрофільністю порівняно з високомолекулярними і низькомолекулярними пероксильними радикалами.

Шостий розділ «Дія *N*-гідроксифталіміду в процесі окиснення аценафтену молекулярним киснем».

Окиснення органічних сполук молекулярним киснем – це екологічні, але часто низькоселективні методи отримання гідропероксидів через дуже високу активність радикалів, що утворюються в реакційному середовищі. Автором показано, що *N*-гідроксифталімід проявляє властивості органічного каталізатора в процесах рідиннофазного окиснення алкіларенів (на прикладі аценафтену). У присутності радикального ініціатора АІБНу окиснення відбувається в м'яких умовах з селективністю за цільовим продуктом гідропероксидом понад 90 % із збереженням досить високої конверсії (понад 50 %). Проведено детальне вивчення й аналіз кінетики процесу, ідентифіковано продукти – гідропероксид аценафтену, аценафтен-9-он, аценафтен-9-ол і аценафтенхінон. Висока селективність процесу, на думку автора, зумовлена тим, що *N*-гідроксифталімід не розкладає утворений гідропероксид, водночас сприяє підвищенню довжини кінетичного ланцюга.

На основі вивчення кінетики загального процесу та окремих стадій, продуктів та інтермедіатів запропоновано загальний механізм процесу, включаючи окремі стадії. Досліджуваний процес є прикладом успішного використання *N*-гідроксифталіміду при окисненні органічних сполук для отримання гідропероксидів.

Сьомий розділ «Відрив атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків органічних сполук».

У розділі представлено кінетичне дослідження реакції відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків широкого кола органічних сполук, в яких енергії дисоціації реакційного зв'язку варіювалися у межах 341-376 кДж/моль. Показано домінантний вплив ентальпійного фактору на реакційну здатність неполярних або полярних субстратів (кетони, циклоалкан, алкілбензоли). Для алкіларенів із жорстко закріпленим у циклі С-Н зв'язком суттєвий вплив має ентропійний фактор, обумовлений відсутністю обертального ступеня свободи у субстрата і, відповідно, низьким значенням ентропії активації, що приводить до збільшення активності сполуки. Для полярних молекул – фенолу, бензилового спирту – треба враховувати наявність полярних структур у перехідному стані.

У роботі отримано парціальні константи швидкості реакцій відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом для 21 сполуки, виміряно енергії активації для 8-ми субстратів, а також розраховано кінетичний ізотопний ефект для п-ксилолу та аценафтену. Показано наявність квантового тунелювання для досліджуваних реакцій.

У 7-му розділі також обговорюється вплив розчинника на загальний процес окиснення та окремі стадії процесу. Встановлено, що як *N*-гідроксифталімід, так і фталімід- *N*-оксильний радикал здатні сольватуватись і це призводить до зниження швидкостей реакцій за їх участю.

Розділ 8 Окиснення алкіларенів у присутності каталітичних систем *N*-гідроксифталімід – солі металів змінної валентності

Показано, що у присутності систем NHPI/Me^{n+} відбувається глибоке окиснення алкіларенів з утворенням кетонів, альдегідів, спиртів, карбонових кислот. Як субстрати вивчали кумол, етилбензол, толуол, *n*-ксилол. Як співкаталізатори використовували солі $Co(OAc)_2$, $Mn(OAc)_2$, CuCl, CuBr.

При окисненні кумолу, етилбензолу, толуолу в присутності системи NHPI/ $Co(OAc)_2$ в оцтовій кислоті спостерігається сильний синергетичний ефект. Показано, що процес ініціювання в системі NHPI/ $Co(OAc)_2$/ HOAc/ O_2 відбувається через комплексоутворення між компонентами реакційної суміші, яке було досліджено за допомогою кінетичних методів та ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що каталітично активними є молекули N-гідроксифталіміду, що входять у внутрішню координаційну сферу кобальта і шляхом внутрішньосферного переносу електрона утворюють фталімід-N-оксильні радикали, що залучаються у каталітичний цикл. Показано суттєвий вплив структури N-гідроксифталімідів на каталітичну ефективність систем за участю ацетату кобальта та солей одновалентної міді.

При окисненні *n*-ксилолу синергетичний ефект системи NHPI/ $Co(OAc)_2$ проявляється при додаванні ацетату марганцю (II) при 90 °С з утворенням терефталевої кислоти.

До роботи є такі зауваження:

1. На с. 19 автор зазначає наступне: «З точки зору термодинамічної стабільності, радикали такі ж стійкі утворення, як і нейтральні молекули». Це достатньо дискусійне твердження.
2. Не зовсім зрозуміло, для чого в обговоренні результатів повторювати відомий ЕПР-спектр PINO? (с. 100).
3. На рис. 3.7 (с. 105) наведена не кінетика накопичення PINO, а його УФ-спектри у різні моменти часу.
4. Висновок щодо ролі гідроксильної групи як центру комплексоутворення у молекулі NHPI на основі впливу на процес полімеризації метилметакрилату NMPI є недостатньо коректним, оскільки останній не здатний до утворення вільних радикалів.
5. Не зрозуміло, чому окиснення (полімеризацію) ММА і акрилонітрилу проводили за одних (однакових) концентрацій ініціаторів, а стиролу і α-метилстиролу за інших? Окиснення ММА і акрилонітрилу – без розчинника (в масі), а стиролу і α-метилстиролу – з використанням розчинника?
6. У дисертації не обгрунтовано вибір процесу окиснення аценафтену як модельної реакції.
7. На мій погляд було б доречним проаналізувати дані табл.7.2 (с. 203) з точки зору стійкості утворених з субстрату проміжних радикалів.
8. На с. 232 зазначено, що в оцтовій кислоті комплекс між Co^{2+} і NHPI утворюватися не може. Водночас пізніше констатується, що NHPI може входити в координаційну сферу іона металу в середовищі оцтової кислоти. То як насправді?
9. На с. 252 вказано, що при окисненні *n*-ксилолу молекулярним киснем, яке каталізоване системою NHPI/$Co(OAc)_2$/Mn(OAc), терефталева кислота не утворюється. Її отримують подальшим окисненням *n*-толуїлової кислоти, тобто у дві стадії. Тоді як з висновку № 10 можна зрозуміти, що процес відбувається в одну стадію.
10. У роботі зустрічаються окремі неточності. У підписах до деяких рисунків і таблиць не завжди вказані умови проведення експерименту. Є невдалі вирази:

Проте наведені зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи, не знижують її загальної високої оцінки, наукової та практичної значимості. Експериментальні дані й наукові положення, викладені у дисертації, вичерпують сформульовану мету роботи і поставлені задачі дослідження.

Загалом дисертаційна робота Кущ Ольги Василівни розширює і розвиває фундаментальні уявлення з фізичної хімії радикально-ланцюгових процесів полімеризації та окиснення, є трудомістким і об'ємним дослідженням, яке виконане на високому науковому рівні, з використанням сучасних методів дослідження радикальних процесів. Публікації за матеріалами дисертації та автореферат повністю відображають основний зміст дисертації.

За обсягом отриманих експериментальних даних, їх науковою та практичною значимістю, обгрунтованістю одержаних результатів, їх достовірністю та новизною дисертаційна робота відповідає вимогам п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 і відповідає вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор, **Кущ Ольга Василівна**, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Офіційний опонент,
завідувач кафедри органічної і фізичної хімії
та екології хімічних виробництв
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича,
доктор хімічних наук, професор Лявинець О. С.

Підпис Лявинця О.С. засвідчую
Учений секретар Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича
"26" 05 2017 р.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ * ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА * Код 02071240