

ВІДГУК

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

Радикально-ланцюгові процеси на сьогодні залишаються найбільш затребуваними методами отримання окисненнісних сполук (окиснення молекулярним киснем) та полімерних матеріалів (радикальна полімеризація). Використання в радикально-ланцюгових процесах N-гідроксифталіміду (NHPI), дозволяє проводити процеси в м'яких умовах з високим виходом продуктів та вирішує цілий комплекс проблем при створенні ресурсо-, природо- та енергозберігаючих технологій. Широке комплексне дослідження N-гідроксифталіміду в таких процесах може стати науковою основою для створення інноваційних високотехнологічних хімічних процесів.

Тому **актуальність** представленої роботи полягає у встановленні механізмів дії N-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах для спрямування ініційованих та каталітичних радикальних процесів у бік інтенсифікації та більшої ефективності.

Метою роботи було з'ясування механізмів дії N-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах полімеризації та окиснення органічних сполук різної будови, а також чинників, що визначають швидкість, селективність і напрям реакцій у присутності N-гідроксифталіміду.

Дисертаційну роботу виконано згідно з планами науково-дослідних робіт у відділі досліджень радикальних реакцій Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України та відділі хімії окиснювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України в 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 в 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.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота Куш 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** обґрунтовано актуальність досліджень у галузі ініційованої радикальної полімеризації та каталітичного окиснення сполук молекулярним киснем, сформульовано мету дисертаційної роботи, поставлено конкретні задачі для її досягнення, сформульовано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ містить критичний аналіз представлених в літературі сучасних концепцій про механізми дії *N*-гідроксиіміду в радикально-ланцюгових процесах. На підставі аналізу літературних джерел обґрунтовано актуальність і необхідність системних досліджень радикально-ланцюгових реакцій ініційованої полімеризації та каталітичного окиснення сполук молекулярним киснем у присутності *N*-гідроксиімідів.

У **другому розділі** охарактеризовано вихідні речовини, описано методи синтезу та очистки реагентів, наводяться методики проведення кінетичних досліджень та експериментів.

Третій розділ присвячений дослідженню фізико-хімічних властивостей фталімід-*N*-оксильного радикала, який утворюється в радикальному процесі в результаті відриву атома водню від О-Н зв'язку *N*-гідроксифталіміду і є ключовим інтермедіатом. Радикал фіксували двома методами – ЕПР- та УФ-видимої спектроскопії. Описано ЕПР-спектроскопічні дослідження PINO з використанням різних методик генерування радикала. Встановлено, що спінова густина в радикалі розподілена між N-O фрагментом і протонами в 4 та 5 положеннях бензольного кільця.

Досліджено кінетику реакції розкладу фталімід-*N*-оксильного радикала, яка є основною реакцією деактивації, встановлено вплив розчинника на швидкість реакції.

У **четвертому розділі** представлено дослідження дії *N*-гідроксифталіміду в радикальній полімеризації. Експериментально встановлено, що *N*-гідроксифталімід ініціює полімеризацію вінільних мономерів шляхом утворення комплексів між NHPI і мономером, які розкладаються через енергетично вигідну проміжну біполярну структуру з утворенням радикалів ініціатора і мономеру. Наявність таких комплексів доведено за допомогою метода ЯМР-спектроскопії. Показано, що *N*-гідроксифталімід не тільки ініціює полімеризацію, але й сприяє утворенню стереорегулярного телехелічного полімера. Для пояснення утворення синдіотактичного полімера автором запропоновано механізм координаційно-радикальної полімеризації, який реалізується внаслідок утворення H-комплексів між NHPI та макрорадикалом. Найбільш ефективними стеререгуляторами при полімеризації метилметакрилату є 4-карбокси-*N*-гідроксифталімід і *N,N*-дигідроксипіромелітімід, зниження температури приводить до збільшення синдіотактичних послідовностей в поліметилметакрилаті.

В роботі виміряно константи швидкості реакцій приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до подвійного зв'язку вінільних мономерів. Мономери, що мають донорні замісники, набагато швидше реагують з PINO, ніж мономери з акцепторними замісниками. Величини констант швидкості приєднання радикала

PINO до π -зв'язку змінюються антибатно до потенціалу іонізації мономерів, цей факт свідчить про електрофільний характер PINO у реакціях приєднання. Реакційна здатність мономерів в стадії приєднання радикала PINO збільшується в ряді: $\text{CH}_2=\text{CHCN} < \text{CH}_2=\text{CHCOOH} < \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

П'ятий розділ містить дослідження по окисненню вінільних сполук (α -метилстиролу, стиролу, метилметакрилату, акрилонітрилу) в присутності *N*-гідроксифталіміду. В роботі вивчено кінетику окиснення, визначено продукти, з'ясовано механізм процесу, встановлено зв'язок структури радикалів, що ведуть ланцюг, та вінільних мономерів з їхньою реакційною здатністю в процесах оксидативної полімеризації.

Основними продуктами оксидативної полімеризації метилметакрилату, стиролу і α -метилстиролу в присутності *N*-гідроксифталіміду є відповідні поліперокси, структуру яких досліджували методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та термогравіметричного аналізу. Показано, що поліперокси представляють собою стереорегулярні кополімери мономеру та кисню. Автором запропоновано механізм ініційованого *N*-гідроксифталімідом окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем.

На завершення розділу порівняно реакційну здатність пероксильних радикалів і фталімід-*N*-оксильного радикала в реакціях приєднання до подвійного зв'язку. Різниця в константах швидкості пояснюється більш низькою електрофільністю пероксильних радикалів порівняно з PINO, і підвищенням ролі полярних структур у перехідному стані для реакції $\text{PINO} + >\text{C}=\text{C}<$, в якому має місце значний перенос електронної густини з подвійного зв'язку на кисень радикала.

Шостий результат містить результати по дослідженню механізмів дії *N*-гідроксифталіміду в процесах окиснення молекулярним киснем на прикладі модельної реакції окиснення аценафтену. Встановлено, що на відміну від процесів окиснення ненасичених сполук, де *N*-гідроксифталімід проявляє властивості ініціатора, при окисненні субстратів з насиченими С-Н зв'язками *N*-гідроксифталімід каталізує процес. Спостерігається синергетичний ефект дії радикального ініціатора азодіізобутиронітрилу і *N*-гідроксифталіміду.

Досліджено кінетичні закономірності процесу окиснення аценафтену, запропоновано кінетичну модель, визначено константи швидкості елементарних стадій. Показано, що NHPI не бере участі в стадії обриву ланцюгів, а ключовими реакціями в каталітичному циклі за участю NHPI є його взаємодія з пероксирадикалом субстрату та відрив атома водню від С-Н зв'язку утвореним радикалом PINO.

Сьомий розділ присвячений дослідженню однієї з ключових реакцій окиснювального процесу за участю *N*-гідроксифталіміду – відрив атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків органічних сполук різної структури. Виміряні константи швидкості реакцій відриву атома водню за різних температур для ряду сполук, де енергії дисоціації С-Н зв'язків варіювалися у межах 341–376 кДж/моль. Між величинами парціальних констант швидкості

реакцій відриву та енергіями дисоціації реакційних С-Н зв'язків неполярних субстратів спостерігається задовільна кореляція. Спостережуване відхилення від кореляційної залежності для сполук з жорстко закріпленим у циклі С-Н зв'язком обумовлене впливом ентропійного фактору. Виміряно кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) у реакціях фталімід-*N*-оксильного радикала з молекулами аценафтену і *n*-ксилолу. Отримані високі значення КІЕ (k_H/k_D) при відриві Н-атома радикалом PINO пояснюються істотним внеском тунелювання.

Встановлено вплив середовища на процеси окиснення в присутності NHPI, а також на окремі стадії за участю PINO. Показано, що найвищі швидкості спостерігаються в неполярних апротонних розчинниках.

У **восьмому розділі** представлено комплексне дослідження процесу окиснення алкілбензолів молекулярним киснем у присутності каталітичної системи *N*-гідроксифталімід/солі металів змінної валентності при варіюванні структури алкілбензолу, каталізатора, солі металів, природи розчинника. Як співкаталізатори використовували солі $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, CuCl , CuBr .

На підставі отриманих експериментальних даних, запропоновано механізм ініціювання у присутності системи NHPI – $\text{Co}(\text{OAc})_2$, який включає утворення комплексу в результаті заміщення *N*-гідроксифталімідом оцтової кислоти у внутрішній сфері йону металу. Комплекси двовалентного кобальту далі беруть участь в утворенні супероксокобальту, а розклад останнього через внутрішньосферне одноелектронне перенесення приводить до утворення PINO і регенерування $\text{Co}(\text{II})$. Так здійснюється повний каталітичний цикл окисно-відновних перетворень кобальту.

Автором запропоновано та обґрунтовано загальний механізм каталітичного окиснення органічних сполук молекулярним киснем, який пояснює та описує всі експериментально отримані результати. Показано, що реакція взаємодії NHPI з пероксирадикалом є лімітуючою в загальному механізмі окиснення і приводить до значного збільшення довжини ланцюгів, а фталімід-*N*-оксильний радикал у процесі окиснення по С-Н зв'язках здатний ефективно переносити атом водню від субстрату на пероксирадикал, що веде ланцюг, тобто працює як медіатор.

Наукова новизна одержаних результатів. Автором вперше проведено широке комплексне систематичне дослідження ініціюючої та каталітичної активності *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах – полімеризації та окиснення молекулярним киснем.

Методами ЕПР- та УФ-спектроскопії досліджено структуру і реакційну здатність фталімід *N*-оксильного радикала, який є ключовим реакційним інтермедіатом в радикальних процесах за участю NHPI. Вивчено кінетику реакції розпаду радикала, яка є основною реакцією деактивації і суттєво впливає на ефективність каталізу.

З'ясовано механізм ініціювання *N*-гідроксифталімідом безкисневої і оксидативної полімеризації вінільних сполук. Досліджено вплив *N*-гідроксифталімідів на стереорегулярність макроланцюга в процесі радикальної полімеризації метилметакрилату. Показано, що в присутності

ініціатору утворюються полімери з високим вмістом синдіотактичних послідовностей. Вперше показано, що *N*-гідроксиіміди можуть ініціювати оксидативну полімеризацію ненасичених сполук з утворенням поліпероксидів.

Визначено константи швидкості реакцій приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до π -зв'язку вінільних мономерів. Показано, що радикал проявляє електрофільний характер у цих реакціях, реакційна здатність мономерів знижується симбатно посиленню акцепторного характеру замісника біля подвійного зв'язку.

На прикладі окиснення аценафтену встановлено кінетичні закономірності рідиннофазного каталітичного окиснення органічних сполук у присутності *N*-гідроксифталіміду, визначено кінетичні та активаційні параметри окремих стадій процесу, запропоновано загальну кінетичну модель, встановлено вплив природи розчинника на перебіг процесу. Показано, що в присутності NHPI значно підвищується довжина ланцюга процесу окиснення аценафтену. PINO не бере участі в реакції обриву ланцюгів з пероксирадикалом, у реакції димеризації, а NHPI не каталізує розпад гідропероксидів. Усі ці фактори і обумовлюють високу швидкість процесу та селективність утворення гідропероксидів у присутності NHPI.

Досліджено реакційну здатність широкого кола органічних сполук різної структури в реакціях переноса атома водню з радикалом PINO. Визначено константи швидкості для протій та дейтероаналогів аценафтену та *p*-ксилолу, встановлено та теоретично обґрунтовано залежність реакційної здатності від енергії C-H зв'язку та наявності оберտального ступеня свободи реакційної групи.

Встановлено механізм ініціювання процесів окиснення алкіларенів в присутності систем *N*-гідроксиімід/солі металів змінної валентності. На підставі кінетичних і ЯМР-спектральних досліджень встановлено первинне утворення комплексу кобальтвмісних каталізаторів з *N*-гідроксифталімідом, а в подальшому утворення фталімід-*N*-оксильних радикалів, що приводить до селективного окиснення алкілбензолів. Показано вплив структури *N*-гідроксиімідів на синергізм каталітичних систем за участю солей кобальту та міді.

Достовірність результатів роботи. Великий за обсягом експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержаний з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, а саме: газоволюметрії, дилатометричного методу, ЕПР-, ІЧ-, УФ-, ЯМР-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, газорідинної хроматографії, квантово-хімічних методів. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджено їх обговоренням на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях.

Практичне значення одержаних результатів роботи. Отримані дисертантом результати можуть бути використані для розв'язання практичних і технологічних завдань при одержанні оксигенвмісних сполук з високою селективністю. Вони також створюють науково обґрунтовану базу для пошуку, покращення та створення нових ефективних ініціюючих та каталітичних систем для радикально-ланцюгових процесів. Отримані константи швидкості реакцій

переносу атома водню та радикального приєднання за подвійним зв'язком можна використовувати як довідниковий матеріал та як первинні кількісні параметри для моделювання та оптимізації процесів каталітичного окиснення та радикальної полімеризації.

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Для описання кінетики процесу окиснення аценафтену автором використано кінетичне рівняння загальної швидкості окиснення (с.184)), але із тексту дисертації не зрозуміло, як це рівняння було отримано.
2. Відсутні пояснення причин, чому залежності швидкостей окиснення аценафтену від концентрації АІБН та N-гідроксифталіміду на рис. 6.3 і 6.6 (ст.177 і 180), відповідно, не виходять з нуля.
3. На рис. 3.11 (ст. 110) представлено залежність константи швидкості реакції розкладу радикала від донорного числа розчинника з досить низьким коефіцієнтом кореляції (константа для ацетонітрилу взагалі випадає). На мою думку, тут доречніше говорити про кореляційну залежність середньої сили (тенденцію), а не про кореляцію.
4. Не зрозуміло, чому концентрація метилметакрилату в рівнянні 4.4, що описує швидкість полімеризації, входить у степені 3/2?
5. Автору треба було б чіткіше визначити поняття реакційної здатності, а саме, який конкретно параметр слугував кількісною мірою активності каталізатора.
6. В описанні стадії ініціювання при використанні каталітичної системи $\text{Co}(\text{OAc})_2$ і NHPI в оцтовій кислоті вказано, що N-гідроксифталімід входить у внутрішню сферу кобальту. Але не обговорюється яким чином це відбувається і чи сприяє підвищенню ефективності такої системи в процесі окиснення.
7. У роботі, на мій погляд, треба більш чітко пояснити синергізм у системі $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$ при окисненні *n*-ксилолу.

Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України. Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко (наприклад: на стор. 28, на рис.1.9 не вказано, що таке продукт 2, на стор. 49 немає посилання на схему 1.1, на стор. 253 посилання на рис.8.18 замість 8.19, на стор.240 *приводить* замість *приводить*), вони переважно типові для комп'ютерного редагування тексту. В цілому ж, текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи. Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Основні результати та положення дисертаційної роботи Куш О.В. з належною повнотою 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 і симпозиумах, що безсумнівно засвідчує їх наукову цінність. Автором дисертації особисто здійснено постановку задач, планування і організацію експериментів, вибір об'єктів дослідження, обробку, інтерпретацію і узагальнення результатів та підготовку публікацій.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота **“Механізми дії N-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах полімеризації та окиснення”** являє собою завершене наукове дослідження, за актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх практичною цінністю, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам 9, 10 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 зі змінами, внесених згідно з Постановою КМУ №656 від 19.08.2015, щодо докторських дисертацій, а дисертант – **Куш Ольга Василівна** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент - професор кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка МОН України,
доктор хімічних наук, професор
29 травня 2017 року



О.В. Іщенко

Підпис засвідчено
Вчений Сектор
Караульна
29.05


