

## 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

**Актуальність теми дисертації.** Пошук ефективних ініціюючих та каталітичних систем, що працюють в м'яких умовах, а також задовільняють екологічні вимоги, є актуальною задачею радикальної хімії. Перспективні у цьому напрямку N-гідроксиіміди, які є ефективними ініціаторами полімеризаційних процесів та органічними каталізаторами в процесах селективного окиснення вуглеводнів молекулярним киснем.

N-гідроксиіміди *in situ* утворюють N-оксильні радикали, які знаходять все більш широке застосування в радикально-ланцюгових процесах. Протягом довгих років нітроксильні радикали були відомі лише як інгібітори полімеризації вінільних мономерів, регуляторів росту ланцюга в процесах "псевдоживої" полімеризації та стабілізатори полімерів, завдяки властивості швидко рекомбінувати з алкільними радикалами, обриваючи ланцюги. На відміну від стабільних нітроксильних радикалів фталімід-N-оксильні радикали здатні приєднуватись за подвійним зв'язком та відривати атом водню від C-H зв'язків. Ці реакції є фундаментальними в радикальній хімії і лежать в основі багатьох важливих промислових процесів.

Для розробки, масштабування процесів за участю NHPI необхідне комплексне систематичне дослідження його реакційної здатності, факторів, які визначають селективність процесу.

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 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.

**Наукова новизна і практична значимість роботи.** У дисертації автором вирішено важливу наукову проблему фізичної хімії - з'ясовано і вивчено ініціюючу дію N-гідроксифталіміду в радикальних процесах полімеризації вінільних мономерів і дію, як органічного каталізатора, в окиснювальних

процесах насичених сполук. Встановлено низку чинників, що впливають на швидкість, селективність реакцій за участю *N*-гідроксифталіміду.

Досліджено реакційну здатність фталімід *N*-оксильного радикала – активної форми *N*-гідроксифталіміду – в реакціях приєднання до подвійного зв'язку вінільних мономерів та в реакціях відриву атома водню від С-Н зв'язків. Ці реакції є ключовими в радикально-ланцюгових процесах за участю *N*-гідроксифталіміду і визначають швидкість, напрям та селективність процесів. За допомогою ЕПР-спектроскопії встановлено розподіл спінової густини в радикалі PINO, вивчено кінетику реакції спонтанного розпаду радикала.

Вперше встановлено, що в процесах безкисневої та оксидативної полімеризації *N*-гідроксифталімід проявляє властивості ініціатора. Фталімід *N*-оксильні радикали ініціюють полімеризацію та сприяють утворенню стереорегулярних функціоналізованих полімерів. Окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем у присутності *N*-гідроксифталіміду перебігає за радикально-ланцюговим процесом з утворенням поліпероксидів.

Вперше виміряно константи швидкості реакцій приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до  $\pi$ -зв'язку вінільних мономерів різної структури.

На модельній реакції окиснення аценафтену показано, що *N*-гідроксифталімід проявляє властивості каталізатора в процесах окиснення сполук по С-Н зв'язках. Визначено кінетичні та активаційні параметри окремих стадій процесу, досліджено продукти окиснення. Показано, що при конверсії 55 % спостерігається селективність по гідропероксиду вище 90 %. Така висока селективність процесу пояснюється підвищенням довжини ланцюга в присутності *N*-гідроксифталіміду. Високій швидкості процесу та селективності утворення гідропероксидів сприяє також відсутність реакцій обриву PINO шляхом димеризації або взаємодії з пероксильними радикалами, розпаду гідропероксидів під дією *N*-гідроксифталіміду.

Вперше встановлено механізм ініціювання процесів окиснення алкіларенів при використанні каталітичних систем *N*-гідроксиімід/ацетат кобальту (II). Активною формою таких систем є металокомплекси за участю *N*-гідроксиімідів. Показано вплив структури *N*-гідроксиімідів на синергізм каталітичних систем за участю солей кобальту та міді.

Досліджувані реакції є хімічним підґрунтям багатотоннажних процесів отримання практично важливих продуктів органічного синтезу – полімерів, у тому числі стереорегулярних і телехелічних, поліпероксидів, кисневмісних сполук (фенол, ацетон, оксид пропілену, стирол, терефталева, адипінова, бензойна кислоти тощо).

Практичне значення одержаних результатів підтверджено актом впровадження, а також патентами України на винаходи (UA 78739 № u 201212260, 25.03.13 та UA 10714 № a 201304397, 25.12.14). Результати роботи застосовуються на кафедрі біохімії Донецького національного університету імені Василя Стуса при виконанні лабораторних, курсових, дипломних і

магістерських робіт, а також при викладанні курсів «Радикальні реакції в клітині», «Антиоксидантний захист».

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.** Для дослідження використано сучасний пакет фізико-хімічних, аналітичних досліджень: газоволюмометричний, дилатометричний методи, ЕПР-, UV-VIS, ЯМР-, ІЧ-спектроскопію, газо-рідинну хроматографію, квантово-хімічні розрахунки. Достовірність одержаних автором результатів не викликає сумніву.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджено їх обговоренням і схваленням на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях.

**Повнота відображення матеріалів дисертації в опублікованих працях та особистий внесок у них автора.** Основні результати та положення дисертаційної роботи Куш 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 і симпозиумах. Постановка задач, планування і організація експериментів, вибір об'єктів дослідження, обробка, інтерпретація і узагальнення результатів та підготовка публікацій належать автору. 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 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** автором обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну і практичну цінність, а також детально відображено особистий внесок автора.

У **першому розділі** дисертантом наведено узагальнені сучасні літературні дані відносно участі *N*-гідроксиімідів в радикально-ланцюгових процесах. Проведений автором аналіз літературних джерел показав необхідність комплексних досліджень радикально-ланцюгових реакцій у присутності *N*-гідроксиімиду.

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

У **третьому розділі** «Фізико-хімічні властивості фталімід-*N*-оксильного радикала» представлено дослідження основного інтермедіата за участю *N*-гідроксифталіміду - фталімід-*N*-оксильного радикала. Описано методи генерування радикала. 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.

Методом УФ-спектроскопії досліджено кінетику реакції розкладу фталімід-*N*-оксильного радикала, яка є основною реакцією деактивації, встановлено чинники, що впливають на швидкість розпаду.

У четвертому розділі «Дія *N*-гідроксифталіміду в процесах радикальної полімеризації» представлено детальне дослідження реакцій полімеризації вінільних сполук різної будови в присутності *N*-гідроксифталіміду. На підставі кінетичних та ЯМР-спектроскопічних досліджень автором зроблено висновок про ініціюючу дію *N*-гідроксифталіміду в процесах полімеризації вінільних мономерів. Показано, що *N*-гідроксифталімід бере участь як в реакції ініціювання, так і в стадії обриву. З'ясовано механізм ініціювання, який реалізується через попереднє утворення Н-комплексів між ініціатором та мономером, розпад яких приводить до утворення фталімід-*N*-оксильних радикалів та радикалів мономеру, здатних вести ланцюг.

Вивчено кінетику процесу, отримано залежності швидкості реакцій від концентрації мономерів і ініціатора, запропоновано кінетичну модель полімеризації, ініційованої *N*-гідроксифталімідом. Виміряно константи швидкості приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до подвійного зв'язку вінільних мономерів з електронодонорними та електроноакцепторними замісниками біля подвійного зв'язку. Високу активність PINO у цих реакціях автор пояснює електрофільним характером радикала, що підтверджено квантовохімічними розрахунками.

Вперше показано, що *N*-гідроксифталімід виконує декілька функцій при отриманні гомополімерів: контролює стереоконфігурацію утворених полімерів за рахунок комплексоутворення зі зростаючими макрорадикалами; а також дозволяє отримувати полімери з підвищеною функціональністю.

П'ятий розділ «Окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем у присутності *N*-гідроксифталіміду». В представленій роботі вперше досліджено кінетику окиснення вінільних сполук при ініціюванні *N*-гідроксифталімідом, запропоновано кінетичну модель процесу.

Кінетичні дослідження оксидативної полімеризації вінільних мономерів у присутності NHPI і аналіз продуктів окиснення показали, що NHPI ініціює кополімеризацію вінільних сполук і кисню в м'яких умовах з утворенням регулярних поліпероксидів, структури яких та термічну стабільність досліджено за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії і термогравіметричного аналізу. Встановлено, що процес, ініційований NHPI, можна проводити при низьких температурах, тим самим пригнічувати побічні реакції, наприклад, розпад поліпероксиду, і підвищувати його вихід.

Отримані в дисертації дані дозволяють порівняти активність PINO та пероксильних радикалів відносно вінільних сполук. Показано, що різниця в

селективності приєднання для PINO та пероксильних радикалів досить висока і пояснюється більш низькою електрофільністю  $RO_2^*$  порівняно з PINO.

**Шостий розділ** містить результати по дослідженню механізмів дії *N*-гідроксифталіміду в процесах окиснення молекулярним киснем. У роботі детально вивчено окиснення аценафтену. Встановлено кінетичні закономірності процесу і запропоновано кінетичну модель, визначено константи швидкості елементарних стадій, вивчено продукти окиснення. Досліджено елементарну стадію процесу – відрив атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від реакційних С-Н зв'язків молекули аценафтену. 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.

Показано, що окиснення аценафтену є високоселективним процесом – вихід гідропероксиду аценафтену складає більше 90 % при конверсії аценафтену 55 %.

**Сьомий розділ «Відрив атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків органічних сполук»** присвячений дослідженню реакцій відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від реакційноздатних С-Н зв'язків алкіларенів, алканів, спиртів, фенолу, кетонів. Ця реакція є однією з ключових в окиснювальному процесі, її дослідження необхідне для оптимізації окиснювальних процесів за участю *N*-гідроксифталіміду. Експериментально визначено кінетичні і активаційні параметри, встановлено кореляційний зв'язок між енергією активації цих реакцій та енергією дисоціації С-Н зв'язків. За фактом відхилення передекспоненційного множника зроблено висновок про вплив ентропійного чинника на реакційну здатність сполук з жорстко закріпленим реакційноздатним С-Н зв'язком.

У розділі представлено дослідження впливу середовища на каталітичну дію і стабільність *N*-гідроксифталіміду в модельній реакції окиснення кумолу. Встановлено, що ефективність NHPI в радикально-ланцюгових реакціях окиснення органічних субстратів молекулярним киснем залежить від кислотності середовища та присутності води в системі. Спостерігається висока активність NHPI в оцтовій кислоті та ацетонітрилі. Дезактивація каталізатора у лужному середовищі спричинена гідролізом NHPI з утворенням *o*-бензгідроксамової кислоти.

У **восьмому розділі «Окиснення алкіларенів у присутності каталітичних систем *N*-гідроксифталімід – солі металів змінної валентності»** представлено дослідження каталітичних систем NHPI/ $Me^{n+}$  в процесах окиснення алкіларенів (кумол, етилбензол, толуол, *n*-ксилол). Як співкаталізатори використовували солі  $Co(OAc)_2$ ,  $Mn(OAc)_2$ ,  $CuCl$ ,  $CuBr$ . Показано, що в присутності систем NHPI/ $Me^{n+}$  відбувається глибоке селективне окиснення органічних субстратів з утворенням важливих

кисневмісних сполук – альдегідів, кетонів, спиртів, карбонових і дикарбонових кислот. Автором запропоновано механізм ініціювання каталітичною системою  $\text{NHPI}/\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{O}_2/\text{HOAc}$ , який реалізується через утворення каталітично-активних комплексів, що розпадаються з утворенням високореакційних фталімід-*N*-оксильних радикалів.

Встановлено суттєвий вплив структури *N*-гідроксифталімідів на швидкість окиснення сполук у присутності солей кобальту та міді. Показано, що найвищі швидкості окиснення при застосуванні солей міді досягаються в присутності *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталіміду в середовищі хлорбензолу. Навпаки, ця ж структура є каталітично неефективною у разі солей кобальту в оцтовій кислоті через неспроможність входити у внутрішню координаційну сферу метала. Автор пояснює такі спостереження різними механізмами каталітичної дії при використанні різних солей металів змінної валентності.

#### **Зауваження до роботи:**

1. Автор стверджує, що в процесах окиснення фталімід-*N*-оксильний радикал не бере участі в стадії обриву ланцюгів, тобто не взаємодіє з пероксильним радикалом і не димеризується. Які на це є докази?
2. У роботі вперше було показано, що в реакціях радикального приєднання фталімід-*N*-оксильний радикал проявляє електрофільні властивості і це сприяє його високій реакційній здатності з мономерами, що мають електронодонорні замісники. Цікаво було б порівняти електрофільність радикала в реакціях приєднання за подвійним зв'язком та в реакціях відриву атома водню.
3. Чому в рівнянні загальної швидкості процесу окиснення (с.184) в присутності *N*-гідроксифталіміду відсутня концентрація кисню? Але в тексті приводиться рівняння утворення фталімід-*N*-оксильного радикала шляхом окиснення *N*-гідроксифталіміду молекулярним киснем, тобто кисень бере участь в стадії ініціювання.
4. Реакція взаємодії *N*-гідроксифталіміду з пероксильним радикалом (8.23) є визначальною в каталітичному окисненні органічних сполук молекулярним киснем, але вона може бути зворотною. Яким чином це може впливати на перебіг процесу?
5. В експериментальній частині представлено метод йодометрії для визначення гідропероксидів, який добре відомий і не потребує, на мій погляд, такого об'ємного опису.
6. Рівняння для розрахунку спостережуваної константи та константи швидкості реакції другого порядку відриву атома водню наведено кілька разів, при чому під різними номерами.

**Висновок.** Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи, не знижують її загальної високої оцінки, наукової та практичної значимості.

Отже, за актуальністю, ступенем новизни, обґрунтованістю і достовірністю, науковою і практичною значущістю отриманих результатів, повнотою їх викладення в опублікованих дисертантом наукових працях, а також за оформленням дисертація 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 – **Куц Ольга Василівна** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

11 травня 2017 року

Офіційний опонент,  
доцент кафедри загальної хімії  
Національного університету  
"Львівська політехніка",  
доктор хімічних наук



Макота О.І.

Підпис д.х.н. Макоти О.І. засвідчую.

Вчений секретар  
Національного університету  
"Львівська політехніка"



Брилинський Р.Б.