

Голові спеціалізованої вченої
ради ДФ 11.051.019
Донецького національного
університету імені Василя Стуса,
доктору хімічних наук, професору,
завідувачу кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії
Розанцеву Георгію Михайловичу

ВІДГУК ОПОНЕНТА

доктора хімічних наук, професора Лявинця Олександра Семеновича на
дисертацію Гордєєвої Ірини Олександрівни «Реактивність N-оксильних
радикалів в реакціях відриву H-атома від молекул бензилових спиртів», поданої
на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань
10 «Природничі науки» із спеціальності 102 «Хімія»

Актуальність обраної теми дослідження. Реакції переносу атома Гідрогену (НАТ реакції) – визначальні стадії в багатьох важливих хімічних та біологічних процесах, зокрема в радикально-ланцюгових процесах окиснення вуглеводнів молекулярним киснем. Це достатньо ефективний спосіб промислового одержання важливих оксигеновмісних сполук, таких як гідропероксида, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо. Проте внаслідок високої реакційної здатності проміжних вільних радикалів має місце невисока селективність процесу за цільовими продуктами. Для підвищення селективності радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук використовуються різні підходи, серед яких чільне місце належить використанню як органічних каталізаторів N-гідроксисполук, серед яких найчастіше використовується N-гідроксинафталімід, а також подібні за структурою інші речовини. Дані сполуки є джерелом відповідних N-оксильних радикалів, які активні в реакції продовження ланцюгів (відриву H-атома) і неактивні в реакціях обриву ланцюгів. Саме цим зумовлена зацікавленість багатьох дослідників до вивчення таких систем як селективних органокаталізаторів процесів радикально-ланцюгового окиснення органічних речовин.

Однією з систем, де успішно використовуються як каталізatori органічні NOH-сполуки, є окиснення бензилових спиртів. Реакційна здатність проміжних

радикалів та молекул субстрату, який зазнає окиснення, визначаються термодинамічними, полярними, електронними, стеричними та сольватаційними чинниками. Це передбачає докладне дослідження складного багатостадійного механізму окиснення бензилових спиртів різної будови, елементарних стадій процесу за участю вільних радикалів, а також встановлення взаємозв'язку між структурою реагентів та їхньою реакційною здатністю з метою підвищення селективності процесу. З такого погляду дослідження, яке проведено в дисертаційній роботі Гордєєвої І.О. і присвячене встановленню залежності між структурою реактантів та їхньою реакційною здатністю в реакціях відриву Н-атома від α -С-Н зв'язків *n*-заміщених бензилових спиртів нітроксильними радикалами різної структури, є **важливим і актуальним**.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Отримані результати, висновки і рекомендації дисертаційної роботи є достатньо обґрунтованими завдяки використанню авторкою сучасних і добре апробованих методів дослідження: ^1H і ^{13}C ЯМР-, Фур'є ІЧ-спектроскопії, вискоефективної рідинної хромато-мас-спектроскопії, УФ-видимої та ЕПР-спектроскопії. Кінетика спонтанного розпаду N-оксильних радикалів та відриву атома Н від α -С-Н зв'язків *n*-заміщених бензилових спиртів досліджена методом адсорбційної електронної спектроскопії. Квантово-хімічні розрахунки зроблені методом DFT в рамках необмеженого методу Хартрі-Фока, для газової фази у прикладному пакеті «GAMESS-US». Виявлення рівноважної геометрії радикалів здійснювали з використанням функціоналу B3LYP.

Все це дає підстави стверджувати, що достовірність одержаних результатів не викликає ніяких сумнівів. Вона підтверджується повнотою теоретичних обґрунтувань та їхнім принциповим узгодженням з відомими результатами інших авторів.

Наукова новизна. У дисертаційній роботі Гордєєвої І.О. представлені нові результати з дослідження реакцій переносу Н-атома між *n*-заміщеними бензиловими спиртами та нітроксильними радикалами різної будови.

1. Авторкою вперше визначено константи швидкості реакції спонтанного розпаду нітрокисільних радикалів (19 констант) з використанням різних окисників та константи швидкості реакції відриву Н-атома N-окисільними радикалами від α -С-Н зв'язків *n*-заміщених бензилових спиртів (35 констант). Для останніх виявлена добра кореляція з σ^+ -константами замісників у молекулах бензилових спиртів у координатах рівняння Гаммета.
2. Проведено квантово-хімічні розрахунки з оптимізації геометрії та розподілу спінової густини у нітрокисільних радикалах різної будови. Виявлено взаємозв'язок між величиною спінової густини на атомах Нітрогену і Оксигену і реакційною здатністю радикалів у реакціях відриву атома Гідрогену. Встановлено, що висока спінова густина на атомі Оксигену фрагменту $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ збільшує константу швидкості в НАТ реакціях.
3. Уперше запропоновано прогностичну регресійну модель для розрахунку констант швидкості реакцій відриву Н-атома з використанням σ^+ -констант замісників Окамото-Брауна в молекулах бензилових спиртів і спінової густини за Маллікеном на атомах N і фрагменту $>\text{N}-\text{O}^\bullet$ N-окисільних радикалів різної структури.
4. Запропонована модель для констант швидкості НАТ реакцій – концептуальний і прогностичний інструмент для розуміння широкого спектру НАТ реакцій з врахуванням біологічно важливих реакцій трасферу Н-атому за участю активних форм Оксигену.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що вони дають важливу інформацію для розроблення та оптимізації селективної функціоналізації спиртів з метою одержання важливих карбонільних сполук. Запропонована багатовимірна лінійної регресійна модель може стати основою для розробки нових каталізаторів на основі N-окисільних радикалів. Крім того, отриманий під час виконання роботи масив кінетичних даних є добрим

довідниковим матеріалом для оцінки ефективності N-гідроксисполук, оптимізації процесів каталітичного окиснення.

Дисертація являє собою **обґрунтоване, логічно побудоване, завершене в межах поставлених завдань наукове дослідження**. Вона складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури з 161 посилання та двох додатків. Загальний обсяг роботи складає 160 сторінок друкованого тексту.

У **вступі** обґрунтовано тему та актуальність роботи, сформульовано її мету і задачі, відображено наукову новизну та практичну значимість результатів.

У **першому розділі** наведено літературний огляд за темою дисертації, проаналізовано літературні дані, які дозволяють повною мірою оцінити сучасний стан досліджень реакцій переносу атома Гідрогену (НАТ) за участі оксигенцентрованих радикалів. Систематизовано і проведено порівняльну характеристику кінетичних даних, які отримано науковцями для реакцій відриву атома Гідрогену від аліфатичних зв'язків субстратів N-оксильними радикалами і процесів розпаду радикалів. Наведено існуючі на сьогодні кореляції для НАТ реакцій і охарактеризовано вплив різних факторів на реакційну здатність радикалів і молекул. Продemonстровано дані квантово-хімічних розрахунків для широкого кола N-гідроксисполук і нітроксильних радикалів. Показано, яким саме чином зміни у структурі органічних каталізаторів впливають на їх реакційну здатність.

У **другому розділі** наведено структури N-гідроксисполук, окисників і *пара*-заміщених бензилових спиртів. Описано методи і надано дані Фур'є ІЧ-, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії, вискоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометрією, елементного аналізу, за допомогою яких доводили індивідуальність і чистоту синтезованих сполук. Наведено методи проведення кінетичних досліджень і детальні методики генерування нітроксильних радикалів, визначення величин констант швидкості розпаду радикалів і відриву атома Гідрогену N-оксильними радикалами від C-H зв'язків бензилових

спиртів. У розділі описано також методики проведених квантово-хімічних розрахунків.

У **третьому розділі** представлено порівняльне дослідження методів генерування нітроксильних радикалів шляхом окиснення відповідних NOH-сполук. Показано, що використання органічних і неорганічного окисників (фенілйододіацетату, фенілйододитрифлуорацетату або церій (IV) амоній нітрату) дозволяють отримувати високі концентрації радикалів, які реєстрували методом UV-Vis спектроскопії. Наведено кінетичні криві і константи швидкості утворення і розпаду нітроксильних радикалів з різними окисниками, обговорюються механізми генерування та спонтанного розпаду радикалів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню кінетики відриву атома Гідрогену нітроксильними радикалами від C-H зв'язків *пара*-заміщених бензилових спиртів. Показано у який спосіб впливає на швидкість реакції введення замісника у *пара*-положення бензилового спирту за всіх інших сталих параметрах для семи N-оксильних радикалів різної структури. Проведено порівняльний аналіз констант швидкості відриву атому Гідрогену нітроксильними радикалами від молекул бензилових спиртів у однакових умовах. Встановлено, що значення констант швидкості для досліджених у роботі НАТ реакцій варіюються в межах чотирьох порядків.

Отримано лінійні залежності констант швидкостей реакцій НАТ в координатах рівняння Гаммета з різними типами σ -констант замісників, що надає змогу з'ясовувати вклади ентальпійних і полярних факторів у досліджуваних реакціях. Показано, що найкраща залежність спостерігається при використанні електрофільних σ^+ -констант замісників Брауна–Окамото. Отримані дані вказують на те, що у реакціях НАТ нітроксильних радикалів з бензиловими спиртами константи швидкості є слабо чутливими до замісників у молекулах спиртів, але їх величини різко змінюються в серії реакцій кожного субстрату з різними N-оксильними радикалами. Це свідчить, що саме структура радикалів, передусім, контролює швидкість НАТ реакцій між радикалами і бензиловими спиртами.

У п'ятому розділі викладено результати квантово-хімічних розрахунків і наведено оптимізовані структури для всіх досліджуваних нітроксильних радикалів. Розраховано і проаналізовано розподіл спінової заселеності за Маллікеном на атомах Оксигену та Нітрогену в $>\text{N-O}^\bullet$ фрагменті нітроксильних радикалів. Показано наявність залежності між величинами констант швидкості НАТ реакцій і структурою бензилових спиртів та *N*-оксильних радикалів. Проведено багатопараметричний регресійний аналіз з використанням різних комбінацій параметрів реакційної здатності реагентів і встановлено, що найкраща кореляція спостерігається для трипараметричної регресійної залежності, яка враховує параметр σ^+ -константи замісників у молекулі спирту та величин спінових заселеностей на атомах Нітрогену і Оксигену у нітроксильних радикалах.

Кожен з розділів завершується висновками, що дозволяє цілісно сприймати роботу.

Повнота викладу основних наукових результатів дисертації в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень повністю викладені авторкою у трьох фахових наукових статтях у періодичних виданнях, які входять до наукометричної бази «SCOPUS». Апробація матеріалів дисертації відбулася на 7 наукових конференціях.

Аналіз тексту дисертації свідчить про дотримання авторкою вимог академічної доброчесності. Всі дані з наукових джерел наведено за відповідними посиланнями. Дисертаційна робота не містить запозичених результатів інших авторів. Дисертанткою надано достовірну інформацію про результати наукової діяльності та використані методики дослідження. Отже, у рецензованій дисертації не виявлено ознак академічного плагіату, фальсифікацій та інших порушень.

Зауваження.

1. На рис. 1.6 (с.37) не позначена вісь ординат.
2. Константою k_0 згідно наведеної схеми описується стадія розщеплення

пероксильного радикала, а не взаємодія алкільного радикала з киснем (с.41, передостанній абзац).

3. На с. 48 висловлено припущення, що донорні групи послаблюють С-Н зв'язок метильної групи і тим самим збільшують швидкість НАТ реакцій. Імовірнішим видається припущення про стабілізацію електронодонорними замісниками проміжного бензильного радикала.
4. Підпис до рис 3.18 (с. 88) не відповідає даним графіка. Мабуть це залежність для 1-НВТ, а не для 4-Cl-PINO.
5. Маса фталіміду (с. 82) складала мабуть 2,45 мг, а не 2,45 г.
6. Cl як замісник віднесений до електроноакцепторних, хоча внаслідок позитивного мезомерного ефекту він може виявляти і електронодонорні властивості.
7. Чим зумовлений вибір окисників для генерації N-оксильних радикалів і чому константи швидкості спонтанного розпаду цих радикалів залежать від природи окисника (табл. 3.3)?
8. Яка точність розрахунку спінової заселеності на атомі Оксигену (SP_O)? Адже висновок про збільшення електроноакцепторними замісниками величини SP_O зроблений на основі її зміни від 0,632 до 0,634 (табл. 5.1)?
9. Прискорення НАТ реакцій за рахунок введення електроноакцепторних груп у бензенове кільце вільного радикала і електронодонорних у молекулу бензилового спирту пояснено стабілізацією перехідного стану реакції. Проте можна було б розглянути вплив цих замісників на стабільність і реакційну здатність відповідних проміжних радикалів і проаналізувати одержані експериментальні дані з такої точки зору.

Однак зазначені зауваження не впливають на високу позитивну оцінку роботи загалом. Дисертаційна робота виконана на високому науковому та експериментальному рівні з використанням сучасних фізико-хімічних і квантово-хімічних методів дослідження, що свідчить про високу професійну кваліфікацію дисертантки.

Висновки зроблені на підставі проведених досліджень і викладені

авторкою у 5 пунктах.

Вважаю, що дисертаційна робота **Гордєєвої Ірини Олександрівни** «Реактивність *N*-оксильних радикалів в реакціях відриву Н-атома від молекул бензилових спиртів» повністю відповідає вимогам, що висуваються «Порядком експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №167 від 6 березня 2019 року, зі змінами, внесеними згідно з постановою Кабінету Міністрів № 979 від 21 жовтня 2020 року, а її авторка, **Гордєєва Ірина Олександрівна**, заслуговує присудження ступеня доктор філософії за галуззю знань 10 «Природничі науки», зі спеціальності 102 «Хімія».

Опонент:

професор кафедри загальної хімії
та хімічного матеріалознавства
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича,
доктор хімічних наук, професор.

О.С. ЛЯВИНЕЦЬ

Підпис *Лявинець О.С.*
Учений секретар Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича
Душовська Н.С.
"27" квітня 2021

