

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

Ранського Анатолія Петровича на дисертаційну роботу Гордєєвої Ірини  
Олександрівни «Реактивність *N*-оксильних радикалів в реакціях відриву  
H-атома від молекул бензилових спиртів», подану на здобуття ступеня доктора  
філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Селективне окиснення цілої низки органічних речовин/ субстратів по C-H зв'язках молекулярним киснем є основою багатьох технологічних процесів. Використання при цьому молекулярного кисню обумовлено його доступністю, низькою вартістю, ефективністю та екологічністю. Вивчення таких процесів є важливим і актуальним, зокрема, це стосується і селективного окиснення похідних бензинового спирту до відповідних альдегідів та похідних бензойної кислоти. Подібні процеси є складними, тому як супроводжуються утворенням інтермедіатів високої активності та самих продуктів реакційних перетворень. В останні роки проведено чисельні дослідження для розробки і виробництва каталізаторів, здатних забезпечити селективність таких процесів, їх високу швидкість перетворень та вихід кінцевих продуктів. Яскравими представниками таких каталізаторів стали *N*-гідроксиіміди/ NOH-сполуки, які привернули до себе увагу як радикальні каталізатори для аеробного окиснення органічних речовин.

Висока каталітична ефективність NOH-сполук в радикально-ланцюгових перетвореннях обумовлена легкістю утворення нітроксильних радикалів  $>N-O^{\bullet}$ , які є активною формою в подібних окиснювальних процесах. Нітроксильні радикали взаємодіють з аліфатичними C-H зв'язками, відщеплюють атом Гідрогену та утворюють активні алкільні радикали. Однак при цьому необхідне обов'язкове дослідження та визначення основних параметрів реакційної здатності радикалів і субстратів, що обумовлюють швидкість таких перетворень та вихід кінцевих продуктів.



Зважаючи на зазначене вище, представлена дисертаційна робота є важливою і актуальною, як в теоретичному, так і в практичному планах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота Гордєєвої І. О. виконана на кафедрі біофізичної хімії і нанотехнологій факультету хімії, біології і біотехнологій Донецького національного університету імені Василя Стуса. Вона містить результати систематичного дослідження, яке виконано відповідно наукового напряму кафедри у рамках держбюджетної теми «Протон-спряжений перенос електрона в гомолітичних реакціях фенолів у водних і водно-органічних середовищах» (2017–2019 р.р., № держреєстрації 0117U002361).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, 5-ти розділів, висновків, списку джерел інформації (161 найменування) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 160 сторінок, з яких на основний текст припадає 112 сторінок. Робота містить 80 рисунків і 13 таблиць.

Дисертаційна робота включає ретельний огляд літератури, переважно англомовної, та великий обсяг експериментального матеріалу, що одержаний з використанням сучасних методів досліджень.

У **вступі** здобувачем обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну одержаних результатів наукових досліджень, зазначено особистий внесок здобувача та подано відомості про апробацію та публікації основних результатів досліджень, структуру і об'єм дисертаційної роботи.

**Перший розділ** висвітлює сучасний стан проблеми за темою дисертації. В роботі проведений аналіз сучасних досліджень нітроксильних радикалів різної структури як ключових інтермедіатів у процесах аеробного радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук у присутності NOH-сполук. На підставі проаналізованих даних визначено перспективні пріоритетні напрями наукових досліджень роботи.

У **другому розділі** наведено фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження, методики синтезу N-гідроксисполук (NHPI) та їх ідентифікацію спектральними методами. Подано методики генерування нітроксильних радикалів та їх кінетичних досліджень. Розділ містить квантово-хімічні розрахунки нітроксильних радикалів, а також математичну обробку результатів дослідження N-гідроксисполук.

У **третьому розділі** представлені результати генерування N-оксильних радикалів при взаємодії N-гідроксисполук з органічними окисниками PIDA, PIFA та неорганічним окисником CAN в ацетонітрилі за температури 30 °C.



Утворення N-оксильних радикалів та вихідних органічних N-гідроксисполук досліджено методом УФ-спектроскопії: N-оксильні радикали поглинають, зазвичай, у видимій частині спектру, тоді як органічні N-гідроксисполуки – в УФ частині спектру, що дозволило надійно їх ідентифікувати та провести необхідні кінетичні дослідження. Вивчена кінетика спонтанного розкладання нітрокисильних радикалів та визначені константи їх розкладання. Встановлено вплив структури радикалів та природи окисника на їх стабільність: найменш стабільним є BTNO, а найбільш стабільним – RVA, що здобувач пояснює структурними особливостями імінооксильних радикалів.

У **четвертому розділі** наведені результати досліджень кінетики відриву нітрокисильними радикалами Н-атома від  $\alpha$ -С–Н зв'язків *n*-заміщених бензилових спиртів. Для вище зазначених перетворень встановлено величини констант швидкості другого порядку ( $k_n$ ). Також встановлено, що реакційна здатність *n*-заміщених бензилових спиртів зростає у ряду:  $n\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{OH} < \text{PhCH}_2\text{OH} < n\text{-Cl-PhCH}_2\text{OH} < n\text{-CH}_3\text{-PhCH}_2\text{OH} < n\text{-CH}_3\text{O-PhCH}_2\text{OH}$ , а N-оксильних радикалів – у ряду:  $\text{RVA} < \text{BTNO} < 4\text{-CH}_3\text{O-PINO} < \text{PINO} < 4\text{-Cl-PINO} < \text{QINO} < 4\text{-HOOC-PINO}$ . Вплив електронодонорних замісників у молекулі бензинового спирту та електроноакцепторних – у радикалах бензольного кільця здобувач пояснює збільшенням констант НАТ реакцій, або частковим переносом заряду у перехідному стані реакцій від С–Н зв'язку на радикал, що має стабілізуючий фактор. Крім того, встановлена задовільна кореляція у координатах рівняння Гаммета констант швидкості реакцій відриву  $\alpha$ -С–Н атома Гідрогену *n*-заміщених бензилових спиртів при дії досліджених нітрокисильних радикалів з електрофільними  $\sigma^+$ -константами Брауна-Окамото, що вказує на їх електрофільний характер та наявність полярних структур у перехідному стані реакцій НАТ.

У **п'ятому розділі** наведено результати квантово-хімічних розрахунків розподілу спінової заселеності на атомах Оксигену та Нітрогену в  $>\text{N-O}^\bullet$  фрагменті нітрокисильних радикалів за Міллікеном. Встановлена залежність між спіновою заселеністю та реакційною здатністю нітрокисильних радикалів в НАТ реакціях з *n*-заміщеними бензиловими спиртами та показано, що високі значення спінової заселеності на атомі Оксигену нітрокисильного радикалу підвищують величини констант швидкості бімолекулярних реакцій між дослідженими радикалами та *n*-заміщеними бензиловими спиртами. Запропоновано трипараметричне регресійне рівняння для прогнозування констант швидкості реакції НАТ між  $>\text{N-O}^\bullet$  фрагментом нітрокисильних радикалів та *n*-заміщеними бензиловими спиртами.



**Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях.** За темою дисертації опубліковано 10 наукових праць, з яких 3 статті, що входять до першого та другого квартилів (Q1, Q2) фахових видань наукометричної бази даних Scopus, та 7 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення, висновки та узагальнення є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки базуються на великому обсязі експериментального матеріалу із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, а також на результатах квантово-хімічних розрахунків. Достовірність отриманих даних підтверджена високим рівнем публікацій, апробацією їх на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і, безумовно, не викликає ніяких сумнівів.

**Наукова новизна одержаних результатів, теоретична і практична значимість дисертації.** Здобувачем проведено порівняльне кінетичне дослідження реакцій переносу Н-атома для дослідженого кола нітроксильних радикалів та *n*-заміщених бензилових спиртів. Вперше отримані значення констант швидкості для досліджених реакцій. Проведено квантово-хімічні розрахунки електронної будови радикалів. На підставі експериментальних досліджень і квантово-хімічних розрахунків запропоноване трипараметричне регресійне рівняння, яке з високою точністю передбачає константи швидкості реакцій НАТ для нітроксильних радикалів і *n*-заміщених бензилових спиртів з урахуванням трьох незалежних дескрипторів:  $\sigma^+$ -константи замісників Браун-Окамото у молекулах спирту та спінові заселеності на атомах Оксигену та Нітрогену у фрагменті нітроксильних радикалів  $>\text{N-O}^\bullet$ .

Крім того, отримані здобувачем результати можуть бути використані для розв'язання практичних і технологічних завдань при моделюванні та оптимізації процесів каталітичного окиснення бензилових спиртів молекулярним киснем. Вони також створюють науково-обґрунтовану базу для пошуку, покращення та створення нових ефективних каталізаторів NOH-типу для радикально-ланцюгових процесів. Підібрані і запропоновані параметри реакційної здатності реагентів у досліджених реакціях НАТ дають змогу з високою достовірністю прогнозувати константи швидкості реакцій, які складно визначити експериментально.

Робота є завершеним науковим дослідженням, результати якого викладені у чіткій логічній послідовності згідно із зазначеними завданнями, та оформлена відповідно до вимог Міністерства освіти і науки України. Результати роботи є



новими і не містять запозичень з наукових робіт інших авторів, на які здобувач не надав би посилання. Вважаю, що робота повною мірою відповідає вимогам академічної доброчесності і не містить академічного плагіату.

### Зауваження до дисертаційної роботи

1. У розділі 3 описано методи генерування нітроксильних радикалів з використанням трьох окисників. Показано, що природа окисника впливає на кінетику розпаду радикалів. Разом з тим, при вивченні реакцій НАТ застосовували тільки органічний окисник фенілйододіацетат (PIDA). Чим обумовлений вибір саме цього окисника при проведенні кінетичних досліджень? Чи будуть співпадати константи реакцій НАТ при використанні двох інших окисників?

2. У роботі показано, що кінетика розпаду нітроксильних радикалів залежить від структури радикала. При цьому механізм розкладання запропоновано лише для фталімід-*N*-оксильних радикалів і не обговорюється, наприклад, механізм розкладання найменш стабільного бензотріазол-*N*-оксильного радикала. Чи різняться механізми розпаду цих радикалів? І якщо так, то чим це обумовлено?

3. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, що здобувач має на увазі під терміном «електрофільність радикала» і яким чином цей чинник впливає на реакційну здатність радикалів у реакціях НАТ з *n*-заміщеними бензиловими спиртами.

4. У розділі 1 детально розглядається вплив ентальпійного фактора на реакційну здатність нітроксильних радикалів та субстратів – донорів Н-атома у реакціях НАТ, але в обговоренні цьому аспекту практично не приділяється увага.

5. Здобувач використовує поняття «реактивність». На мій погляд, у даному контексті більш доцільним є загальноприйнятий термін «реакційна здатність», який багатократно (стор. 15, 16, 17, 42, 52, 53, 62 і т.д.) використовує здобувач у цій роботі. Якими параметрами можна охарактеризувати «реакційну здатність» та «реактивність», що використовуються у роботі.

6. Можливість утворення резонансних структур для нітроксильного радикалу  $>\text{N}-\dot{\text{O}} \longleftrightarrow >\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$  (рис. 1.2, стор. 28) передбачає можливість реалізації йон-радикального механізму при їх взаємодії з *n*-заміщеними бензиловими спиртами. Чи розглядався такий альтернативний механізм взаємодії у цій роботі?

7. При написанні схем реакцій (1.4) – (1.6) допущені помилки. Крім того, на стор. 47 здобувачем констатується, що наведені перетворення є рівноважними. Також ряд реакційної здатності *N*-оксильних радикалів, наведений у анотації, не співпадає з таким, що поданий у висновках до розділу 4 (стор. 115) та загальних висновках (стор. 125).

8. Рис. 1.1 (стор. 25), табл. 1.2 (стор. 43) не мають літературних посилань.

Представлені зауваження мають переважно дискусійний характер і не стосуються значимості основних результатів і висновків дисертації.

### Висновки

Дисертаційна робота Гордєєвої І. О. «Реактивність *N*-оксильних радикалів в реакціях відриву Н-атома від молекул бензилових спиртів» є завершеною науково-дослідною роботою.

Робота виконана на високому теоретичному та експериментальному рівнях. Літературний огляд, системність та ґрунтовність досліджень свідчать про глибоке опрацювання матеріалу, широку обізнаність з проблематики досліджень, грамотність у постановці задач та шляхів їх вирішення. Наукові публікації у повній мірі відображають основні результати дисертаційної роботи.

За актуальністю, науковою новизною, сукупністю одержаних результатів дисертаційна робота відповідає вимогам, що висуваються «Порядком проведення 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 України № 979 від 21 жовтня 2020 року, а її автор, Гордєєва Ірина Олександрівна, заслуговує присудження ступеня доктор філософії за галуззю знань 10 «Природничі науки», за спеціальністю 102 «Хімія».

Доктор хімічних наук, професор,  
завідувач кафедри хімії та хімічної  
технології Вінницького національного  
технічного університету

  
А. П. Ранський

  
Зав. канцелярією