

ОТЗЫВ

официального оппонента Салина А.В. на диссертационную работу Синельниковой Марины Анатольевны «Ацидолиз эпихлоргидрина бензойными кислотами в условиях катализа органическими основаниями», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Синельниковой Марины Анатольевны выполнена в *актуальной* для органической химии области и посвящена изучению кинетики и механизма реакции раскрытия оксиранового цикла бензойными кислотами в присутствии органических оснований. Данная реакция имеет исключительно важное практическое значение, поскольку лежит в основе получения эпоксидных материалов, используемых во многих отраслях промышленности. Кроме того, оксирановый цикл входит в состав ряда соединений природного и синтетического происхождения, обладающих биологической активностью, и установление механизма раскрытия оксиранового цикла важно для понимания процессов метаболизма этих соединений в живых организмах. Несмотря на то что механизм реакции раскрытия оксиранового цикла являлся предметом многочисленных исследований, в литературе не сформировалось единого представления о кинетических закономерностях этого процесса, влиянии строения оксиранов и нуклеофилов на реакционную способность и региоселективность реакции. Имелось ограниченное число экспериментальных данных для реакции эпихлоргидрина с ароматическими карбоновыми кислотами, не было проанализировано влияние структуры кислоты, а также используемого в качестве катализатора основания на скорость реакции.

Научная *новизна* работы заключается в том, что диссертантом впервые были изучены региоселективность и кинетика реакции эпихлоргидрина с бензойными кислотами в присутствии солей тетраалкиламмония и третичных аминов, выявлены закономерности между структурой реагента, катализатора и реакционной способностью, получены новые экспериментальные данные, позволяющие пролить дополнительный свет на механизм реакции.

Практическая значимость работы Синельниковой М.А. заключается в том, что установленные кинетические закономерности процесса раскрытия оксиранового цикла открывают путь к созданию научно обоснованного подхода к оптимизации условий синтеза мономеров эпоксидных смол и нахождению оптимальных условий их отверждения.

Диссертационная работа Синельниковой М.А. имеет традиционную структуру, она изложена на 151 странице машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, главы с обсуждением результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературных источников (насчитывающего 163 наименования) и приложения. Диссертация содержит 34 таблицы и 22 рисунка в основном тексте.

Во введении сформулированы актуальность темы, цель и основные задачи исследования.

В литературном обзоре рассмотрены закономерности раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами. Автором отмечается, что в литературе имеются неоднозначные данные о порядках реакции по реагентам, влиянии структуры реагентов и катализатора на скорость и региоселективность процесса. По этой причине в литературе присутствуют альтернативные точки зрения на механизм реакции: основной, нуклеофильный, либо ион-парный. В этой связи основным направлением работы было выбрано исследование кинетических закономерностей и региоселективности раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии основных катализаторов различной природы. Представленный литературный обзор позволяет оценить роль и место диссертационной работы Синельниковой М.А. в общемировой науке, а также актуальность и потенциальную значимость результатов проведенного исследования.

В следующей главе автор приводит обсуждение собственных результатов по ацидолизу эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии четвертичных аммониевых солей и третичных аминов. Первоначально методом ЯМР было проанализировано соотношение продуктов «нормального» и «аномального» раскрытия цикла эпихлоргидрина в зависимости от структуры кислоты и катализатора в условиях, соответствующих кинетическим экспериментам. Показано, что региоселективность реакции увеличивается с понижением силы кислоты. При использовании третичных аминов региоселективность раскрытия цикла выше, чем для галогенидов тетраалкиламмония.

Далее автором изучена кинетика рассматриваемых реакций. Было установлено, что порядок реакции ацидолиза эпихлоргидрина по кислотному реагенту зависит от концентрации бензойной кислоты: при высоких концентрациях порядок нулевой, а при низкой – является дробной величиной и составляет 0.5. В ряду замещенных N,N-диметиланилинов порядок реакции

по амину оказался близок к первому, причем его значение снижалось при уменьшении основных свойств амина. Выявлено, что заместители в ароматическом кольце бензойной кислоты слабо влияют на скорость раскрытия цикла. Каталитическая активность солей тетраалкиламмония оказалась выше, чем третичных аминов. Увеличение нуклеофильности аниона соли способствует повышению каталитической активности. Введение акцепторных заместителей в ароматическое кольцо амина существенно снижает каталитическую активность. Автором также были определены активационные параметры реакции ацидолиза эпихлоргидрина, величины которых оказались характерными для процессов, протекающих по механизму S_N2 .

Помимо экспериментального изучения механизма раскрытия оксиранового цикла, автором оценены направления атаки нуклеофила на цикл эпихлоргидрина методами квантовой химии. Обнаружено хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными.

С целью дальнейшей детализации механизма реакции автором было изучено поведение аниона соли тетраалкиламмония в реакционной системе. Определение концентрации анионов солей было осуществлено методом потенциометрического аргентометрического титрования. Оказалось, что анионы исходной соли быстро расходуются в начале реакции, но на завершающей стадии реакции в системе появляется анион, титруемый нитратом серебра, что указывает на регенерацию аниона кислотного реагента в ходе реакции. С использованием в качестве кислотного реагента 4-нитрофенола методом УФ-спектроскопии доказано появление в системе фенолят-аниона, образующегося в результате раскрытия цикла эпихлоргидрина исходным нуклеофилом. Впервые предложен механизм катализа реакции раскрытия цикла при участии фенола, включающий стадию дезактивации фенола.

В завершающей части обсуждения результатов представлены кинетические данные по отверждению эпоксидной смолы марки ЭД-20 различными ангидридами в присутствии комплексов «амин-трифторид бора». Наибольшая каталитическая активность в реакции была выявлена для комплексов с низкоосновными стерически затрудненными аминами.

В экспериментальной части подробно описаны методы синтеза и очистки исходных реагентов, использованная аппаратура, а также представлены методики кинетических измерений.

В приложении представлено 18 таблиц, в которых содержатся первичные кинетические данные, полученные диссертантом.

Достоверность результатов проведённых исследований основана на использовании прецизионных методов кинетического контроля: рН-потенциометрии и потенциометрического аргентометрического титрования; полученные данные характеризуются воспроизводимостью и внутренней согласованностью. Идентификация и контроль чистоты исходных веществ и продуктов реакции осуществлены методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, элементного анализа. Обработка кинетических данных проведена методами математической статистики, для выявления типа «структура – реакционная способность» использован аппарат корреляционного анализа.

Результаты диссертационной работы достаточно хорошо апробированы. Они регулярно докладывались на научных конференциях различного уровня. По материалам проделанной работы опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, а также тезисы 6 докладов. Кроме того, получено 2 патента Украины на изобретения.

Аннотация и опубликованные научные работы Синельниковой М.А. полно и правильно отражают содержание диссертации и определяют решающий авторский вклад в работу.

Диссертация оформлена в соответствии с существующими правилами, написана с правильным использованием научной терминологии, общепринятой в химической науке.

Вопросы и замечания.

1. С какой точностью был определен выход «аномального» продукта по данным ЯМР ^1H спектроскопии, представленный в таблице 14 (стр. 49)? Достоверными ли являются различия между значениями 24.8 и 20.0%, а также 14.0, 13.5 и 10.9%? Далее эти значения были использованы автором для нахождения корреляции между выходом «аномального» продукта и нуклеофильностью катализатора, а также радиусом анионов солей тетраалкиламмония.
2. На стр. 64 автором отмечается, что изменение порядка реакции по катализатору (N,N-диметиланилинам) при варьировании его основности может быть связано с изменением скорости определяющей стадии в рамках единого механизма реакции. Какое именно изменение подразумевает автор? Как следует из последующего изложения, автор придерживается точки зрения, согласно которой реакция протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$,

включающему только одну стадию.

3. При обсуждении результатов квантово-химического моделирования реакции автор не приводит изображений с оптимизированными структурами стационарных точек, лежащих на пути реакции, а в экспериментальной части нет таблицы с рассчитанными значениями энергий. Эти данные при обсуждении были бы не лишними.

4. Одна из частей работы посвящена изучению механизма ангидридного и кислотного отверждения эпоксидных смол (стр. 110-118), получены новые данные по кинетике этих реакций. Однако во введении данная задача не фигурирует, а в заключении не отражены выводы по данной части работы.

5. С чем связаны достаточно большие ошибки (до 33%) в определении энергии активации реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 янтарным ангидридом в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином, представленные в таблице 32 (стр. 114)?

6. Автору рекомендуется придерживаться одинаковой номенклатуры в пределах всей работы. Например, объект исследования называется то эпихлоргидрином, то хлорметилоксираном.

7. Часть таблиц (например, 4, 5, 15, 19, 22, 23, 24) оформлена не по правилам: таблицы разорваны не несколько страниц без переноса шапки таблицы. Небольшие по размеру таблицы разрывать не рекомендуется, их следует начинать с новой страницы.

Однако отмеченные замечания не затрагивают сущности сделанных Синельниковой М.А. выводов и не снижают общего положительного впечатления от представленной работы. Указанные замечания можно рассматривать как пожелания автору для дальнейшего совершенствования работы.

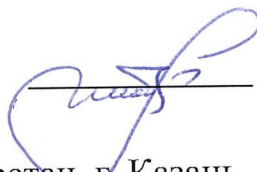
Диссертация Синельниковой М.А. является завершенным, самостоятельно выполненным научным исследованием. Результаты данной работы обеспечивают решение сложной научной задачи в области органической химии, а именно: установление кинетических закономерностей нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла бензойными кислотами в присутствии органических оснований.

Диссертационная работа Синельниковой Марины Анатольевны «Ацидолиз эпихлоргидрина бензойными кислотами в условиях катализа органическими основаниями» соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 2 «Положения о

присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет». Считаю, что автор диссертационной работы – Синельникова Марина Анатольевна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент,
доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений
Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»,
кандидат химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических
соединений), доцент

Согласен на обработку персональных данных.



Салин Алексей Валерьевич

420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 18
телефон: +7 (843) 233-74-16
e-mail: salin555@mail.ru

«26» апреля 2024 г.

