

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Д.А. Пархоменко

"Исследование факторов, влияющих на кинетику реакций в радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитронов и имидазолиновых нитроксильных радикалов"

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 –химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Работа Д.А.Пархоменко посвящена одному из наиболее актуальных и перспективных направлений в современной химии – разработке теоретических и экспериментальных подходов к контролируемому синтезу полимеров в рамках псевдоживой радикальной полимеризации. Для этого автор использует полимеризацию с участием обратимых ингибиторов (нитронов и нитроксильных радикалов). В дальнейшем я буду называть эту полимеризацию "нитроксильная". Это – одно из трёх ведущих направлений в контролируемом синтезе полимеров. (Два других представляют полимеризация с переносом атома под действием комплексов переходных металлов (ATRP) и полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT).

Работа выполнена в одном из ведущих научных центров в России и мире – Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук. Заметим, что подобные исследования в этом центре проводятся уже несколько лет, и по данной тематике защищена не одна диссертация. Однако работу Д.А.Пархоменко выгодно отличает прежде всего теоретический подход, основанный на квантово-химическом расчете, используемом для обоснования подходов к контролируемому синтезу полимеров с помощью обратимых ингибиторов. Такой фундаментальный подход к решению данной проблемы, насколько я знаю, в нашей стране реализован впервые; а в мире представлен лишь отдельными работами.

Работа состоит из Введения, 4-х глав, Основных результатов и выводов, списка цитированной литературы из 120 наименований, списка публикаций по теме диссертации, списка публикаций по другим темам, а также Приложения. Диссертация содержит 63 рисунка и 10 таблиц.

В первой главе представленной диссертации приведен обзор литературы, отражающий типы радикальной контролируемой полимеризации, в том числе с участием нитроксильных; влияние различных факторов на кинетику нитроксильной полимеризации, а также нитроксильную полимеризацию метакрилатов. В отдельный параграф выделено новое направление нитроксильной полимеризации – с захватом спина. В целом,

литературный обзор производит очень хорошее впечатление. Автор кратко, и вместе с тем достаточно четко, выделил и обсудил наиболее важные аспекты кинетики нитроксильной полимеризации.

Во второй – четвертой главах изложены и обсуждены основные результаты, полученные автором.

Во второй главе проведено квантовохимическое исследование влияния протонирования на обратимый гомолиз алкоксиаминов. В результате диссертант убедительно показал, что константа скорости распада алкоксиамина падает при протонировании, вследствие дестабилизации радикальных продуктов реакции гомолиза. При этом эффект изменения k_d тем больше, чем больше изменение константы СТВ в спектрах ЭПР. Установленная закономерность даёт в руки экспериментатора надежный критерий для предсказания возможностей направления нитроксильной полимеризации "по контролируемому пути".

Ранее в работах данной лаборатории был предложен оригинальный подход к измерению констант скоростей Н-переноса по внутримолекулярному и межмолекулярному механизмам. Этот вопрос имеет большое научное и практическое значение, поскольку позволяет предсказать возможность протекания, а точнее – непротекания, полимеризации по живому механизму вследствие диспропорционирования путём Н-переноса. В частности это касается нитроксильной полимеризации метакрилатов. До сих пор нет еще ни одной работы, где бы была продемонстрирована "чистая" живая полимеризация ММА или его аналогов. Причина этого – в названной реакции Н-переноса. *В третьей главе* настоящей работы автор с помощью квантовохимических расчётов определил механизм Н-переноса по внутримолекулярному механизму, а также установил характер влияния размеров заместителей на скорость реакции. Существенный вывод из этих расчетов заключается в том, что внутримолекулярный Н-перенос протекает через переходное состояние с образованием 5-членного цикла с его последующей перестройкой в гидроксиламин. Это правило является универсальным, так как геометрия 5-членного цикла является строго заданной и не претерпевает изменений при варьировании заместителей при нитроксильной группе алкоксиаминов.

Напрашивается вопрос: почему автор в этой части работы ограничился лишь уже описанными алкоксиаминовыми инициаторами и не включил в круг исследуемых объектов новые алкоксиамины, использованные в экспериментальном изучении полимеризации ММА?

Четвёртая глава диссертационной работы посвящена новому направлению в нитроксильной полимеризации – "с захватом спина" – основанном на применении

нитронов в радикальной полимеризации при невысоких температурах, исключая живую рост цепи. Хотя диссертант вслед за основателем данного направления (Barner-Kowollik) называет это процесс контролируемым, на мой взгляд, это всего лишь одна из разновидностей ингибированной радикальной полимеризации. В результате численного исследования Д.А. Прахоменко получил математические выражения, для временной зависимости молекулярно-массовых характеристик полимера и оценил долю "живых" цепей в продукте процесса. Полученные данные весьма важны с точки зрения выбора оптимальных условий для использования продуктов как макроинициаторов живой полимеризации.

В порядке замечаний следует отметить следующие моменты.

1. Не могу согласиться с трактовкой результатов блок-сополимеризации стирола на ПММА-макроинициаторе. Как видно из хроматограмм на рис 3,18а, примерно половина исходного макроинициатора не вступило в реакцию блок-сополимеризации. Если перевести весовые доли, отраженные на хроматограмме, в численные, непрореагировавшего макроинициатора окажется примерно 80-90%. Кроме того, видно, что молекулярная масса продукта не меняется во времени. Поэтому вывод о 80% живых цепей в этом эксперименте, на мой взгляд, завышен.

2. Второе замечание касается численного кинетического эксперимента при полимеризации с захватом спина в присутствии нитронов (глава 4). Используемая величина константы рекомбинации макронитроксила с радикалом роста $k_c=10^8$ явно завышена. Обычно эти значения лежат в интервале 10^5-10^6 . Поскольку данная реакция не является лимитирующей стадией процесса, очевидно, что установленные автором закономерности сохранятся. Однако количественные характеристики могут несколько измениться в сторону завышения доли "живых" цепей.

3. Мне кажется не совсем удачным параметр "максимальный уровень конверсии мономера" (или: "уровень максимальной конверсии мономера") (формула 4.37), который автор использует для определения оптимальных условий проведения полимеризации с захватом спина. На мой взгляд, общепринятый параметр "время достижения 90%-ной конверсии" более уместен.

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных фундаментальных результатов и выводов работы. В целом, считаю диссертационную работу Д.А.Пархоменко несомненно важной, интересной и актуальной. Экспериментальные результаты достоверны и оригинальны, выводы адекватно отражают полученные результаты. Оформление диссертации не вызывает замечаний. Автореферат и

опубликованные работы, достаточно полно отражают содержание диссертации. Работа Д.А. Пархоменко полностью удовлетворяет требованиям п.9, а публикации – требованиям пп 11-14 "Положения о порядке присуждения ученой степени" ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 –химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а её автор – Д.А.Пархоменко – заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент,
Зав. лаб. полимеризационных процессов
Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова,
д.х.н.



М.Ю.Заремский

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
телефон: 8-4959395409
e-mail: zaremski@mail.ru



Подпись Заремского М.Ю. заверяю,

Декан Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова
академик




В.В Лунин