

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского
Сибирского Отделения
Российской академии наук
И.ф.-м.н. В.А. Багрянский

я 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу

Пархоменко Дмитрия Александровича

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ В
РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
НИТРОНОВ И ИМИДАЗОЛИНОВЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ»,**

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

Работа Дмитрия Александровича Пархоменко посвящена исследованию механизма контролируемой радикальной полимеризации, традиционно называемой «живой» полимеризацией. Контролируемая радикальная полимеризация обычно протекает в мягких условиях и позволяет получать высококачественные полимеры, в том числе блок-сополимеры, с заданной структурой и молекулярной массой. Характерной чертой «живой» полимеризации является замена реакции необратимого обрыва цепи на обратимую реакцию с контролирующим агентом. Автором рассмотрены два типа контролируемых реакций радикальной полимеризации, а именно, процессы полимеризации, контролируемые нитроксильными радикалами, а также недавно предложенная полимеризация с захватом спина, в которой также принимают участие нитроксильные радикалы.

Полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами, является уже достаточно хорошо разработанной областью, однако в ней по-прежнему остается ряд нерешенных задач, например, отсутствуют универсальные контролирующие агенты эффективные в полимеризации различных классов мономеров. Создание таких универсальных агентов важно для получения широкого круга блок-сополимеров. В данной диссертации в качестве источников нитроксильных радикалов были использованы соответствующие алкоксиамины, термический распад которых приводит к образованию нитроксильных и ацил-замещенных метильных радикалов. Основным параметром, определяющим результат процесса полимеризации, является отношение констант скоростей реакций гомолиза алкоксиамина (k_d) и реакции рекомбинации нитроксильных и ацил-замещенных метильных радикалов (k_c). Недавно в лаборатории научного руководителя диссертанта профессора Е.Г. Багрянской было предложено варьировать кинетические характеристики, изменяя рН среды. В диссертации Д.А. Пархоменко проведено теоретическое исследование влияния протонирования на скорость гомолиза серии алкоксиаминов, а также теоретически и экспериментально изучена побочная реакция переноса атома водорода при термолизе недавно синтезированных алкоксиаминов. Протекание этой реакции приводит к выходу полимеризации из «живого» контролируемого режима.

Автором проведено также моделирование процесса полимеризации с захватом спина и предложены аналитические выражения, описывающие зависимость характеристик полимера (средняя молекулярная масса, индекс полидисперсности, доля «живых цепей») от условий полимеризации (скорость инициирования, концентрации инициатора и нитрона), которые позволяют упростить подбор оптимальных условий такой полимеризации.

Таким образом, диссертационная работа Д.А. Пархоменко несомненно является актуальной, так как вносит заметный вклад в развитие практически важной области контролируемой радикальной полимеризации.

Диссертация изложена на 145 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации, списка цитируемой литературы, состоящего из 120 источников, и приложения. Диссертация содержит 63 рисунка и 10 таблиц.

В **первой главе** (обзоре литературы) кратко рассмотрены особенности контролируемой радикальной полимеризации, в том числе «живой» радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами. В данной главе приведены

кинетические схемы, описывающие «живую» полимеризацию, и результаты проведенного ранее теоретического анализа кинетики таких процессов, в частности, рассмотрена техника диаграмм Фишера, используемая для оценки применимости конкретных алкоксиаминов для полимеризации определенных мономеров. В обзоре рассмотрены экспериментальные методы измерения констант скоростей некоторых элементарных стадий процесса «живой» полимеризации, а также приведены результаты теоретического расчета термодинамики этих реакций. На основании проведенного анализа литературы автором сформулированы цели данной работы.

Вторая глава посвящена исследованию влияния протонирования на скорость термического распада алкоксиаминов. Ранее в лаборатории проф. Багрянской уже были измерены рН зависимости скорости гомолиза серии алкоксиаминов и определены константы скорости распада различных протонированных форм. Автором проведены аналогичные измерения для недавно синтезированного алкоксиамина. Основное внимание в данной главе автор уделил теоретическому расчету термодинамики реакции гомолиза протонированных форм экспериментально изученных алкоксиаминов имидазолинового типа. Установлено, что изменение термодинамики реакции гомолиза алкоксиамина при протонировании происходит в основном вследствие изменения энергии стабилизации образующихся в реакции протонированных форм радикалов. Кроме того, автором установлена линейная корреляция энергии стабилизации различных протонированных форм нитроксильных радикалов с величиной константы СТВ с ядром азота.

Третья глава диссертации посвящена теоретическому изучению реакции внутримолекулярного переноса атома водорода в алкоксиаминах и экспериментальному использованию новых стерически затруднённых нитроксильных радикалов для контроля полимеризации метилметакрилата. В первой части главы методами теории функционала плотности (DFT) найдены стационарные точки на потенциальной поверхности, отвечающей реакции внутримолекулярного переноса атома водорода. Установлено, что энергетически выгодным является двухстадийный процесс с образованием N-оксидного интермедиата, который конвертирует в гидроксиламин. Лимитирующей стадией является первая реакция, в переходном состоянии которой образуется пятичленный цикл. Д.А. Пархоменко проведены также расчеты энтальпии реакции гомолиза исследуемых стерически затрудненных алкоксиаминов, которые оказались в удовлетворительном согласии с экспериментально измеренными энергиями активации. Анализ расчетных данных показал, что увеличение размеров заместителей при нитроксильной группе алкоксиамина приводит к увеличению

энергетического барьера лимитирующей стадии реакции переноса атома водорода и одновременно приводит к стабилизации нитроксильного радикала, ускоряя реакцию гомолиза C-ON связи алкоксиамина.

Во второй части **третьей главы** методом ЯМР спектроскопии экспериментально изучена кинетика гомолиза и реакция H-переноса для алкоксиаминов, являющихся предшественниками стерически затруднённых имидазолиновых нитроксильных радикалов. На основе анализа полученной кинетической информации был выбран алкоксиамин, перспективный для контролируемой полимеризации метилметакрилата. Экспериментально изучена контролируемая выбранным пространственно затрудненным имидазолиновым нитроксильным радикалом полимеризация стирола и метилметакрилата и определены характеристики полученных полимеров. «Живой» характер полимеризации был подтвержден синтезом блок-сополимеров стирола и метилметакрилата.

Четвертая глава посвящена численному исследованию влияния условий (скорость инициирования, концентрации инициатора и ловушки и т.д.) полимеризации с захватом спина на кинетику процесса и характеристики получаемого полимера (молекулярная масса, индекс полидисперсности, доля живых цепей). Был применён метод моментов молекулярно-массового распределения для численного вычисления индекса полидисперсности PDI получаемого полимера. Получены аналитические выражения для определения значений средне численной молекулярной массы полимера и доли «живых» цепей в полимере. Предложен подход к определению оптимальных условий проведения полимеризации в присутствии нитронов.

К наиболее важным результатам, определяющим **научную новизну** диссертации, относятся следующие результаты:

1. Установлено, что изменение константы скорости реакции гомолиза алкоксиаминов при протонировании различных функциональных групп происходит в основном вследствие изменения энергии стабилизации образующихся в реакции протонированных форм радикалов. Обнаружена линейная корреляция энергии стабилизации протонированных форм радикалов с величиной константы СТВ с ядром азота.
2. Установлено, что внутримолекулярный перенос атома водорода в алкоксиаминах происходит в две стадии с образованием N-оксидного интермедиата, который конвертирует в гидроксилламин. Анализ расчетных данных показал, что увеличение размеров заместителей во втором положении по отношению к нитроксильной группе алкоксиамина приводит к

увеличению энергетического барьера лимитирующей стадии реакции переноса атома водорода и одновременно приводит к стабилизации нитроксильного радикала, ускоряя реакцию гомолиза C-ON связи.

3. Найден стерически затрудненный имидазолиновый нитроксильный радикал, позволяющий контролировать полимеризацию метилметакрилата до степени конверсии 50-60% с высокой долей «живых» цепей в конечном полимере.
4. Предложен подход к подбору оптимальных условий проведения радикальной полимеризации в присутствии нитронов.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обусловлена грамотным использованием современных экспериментальных методик и программных пакетов, взаимной согласованностью экспериментальных данных и результатов теоретических расчётов, а также согласием полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Практическая значимость результатов состоит в развитии методик контролируемой нитроксильными радикалами полимеризации. Полученные автором результаты по механизму влияния протонирования на гомолиз алкоксиаминов и по влиянию химической структуры на протекание в них побочной реакции переноса атома водорода позволяют вести направленный синтез новых реагентов с заданными свойствами. Результаты проведенного автором численного моделирования кинетики полимеризации в присутствии нитронов и полученные аналитические выражения для расчета основных характеристик получающегося полимера (средне-численная молекулярная масса полимера, индекс полидисперсности и доля «живых» цепей в полимере) позволяют упростить подбор оптимальных условий полимеризации.

Полученные Д.А. Пархоменко результаты могут быть использованы при чтении соответствующих курсов лекций студентам химических факультетов МГУ, НГУ, ННГУ и др., а также в научных исследованиях, проводимых в институтах физико-химического профиля, а именно, КазНЦ, НИОХ СО РАН, ИВС РАН, ИОНХ РАН, а также других институтах и предприятиях, занимающихся синтезом и исследованием свойств макромолекул.

Диссертационная работа Д. А. Пархоменко представляет собой цельное и законченное научное исследование, выполненное в рамках важного научного направления. В целом диссертация неплохо оформлена, но имеется ряд **замечаний**:

1. Автор грешит общностью формулировок типа «влияние условий полимеризации на характеристики получаемого полимера». Было бы гораздо удобнее для читателя, если бы условия и характеристики были четко сформулированы и перечислены.
2. Имеется ряд терминологических неточностей. Например, радикалы, получающиеся в ходе гомолиза алкоксиаминов, автор неправильно называет алкильными. На самом деле все приведенные радикалы являются ацил-замещенными метильными радикалами. Жаргоном является термин «константа СТВ на атоме азота», правильно должно быть «константа СТВ с ядром азота».
3. Присутствует опечатка в подписи к рисунку 3.17 на странице 84: вместо соотношения концентраций [инициатор]/[мономер] указана обратная величина.
4. Вызывает удивление вычисление энергии активации реакции гомолиза алкоксиаминов с использованием значения константы скорости, измеренного при одной температуре, и в предположении фиксированного предэкспоненциального множителя. Хотя такая оценка может быть полезной, необходимо было четко в тексте обсудить этот момент, объяснить, почему не были проведены измерения в широком температурном интервале.
5. Второй вывод сформулирован неудачно, а именно, предложение «главным фактором, определяющим вклад реакции переноса атома водорода, является величина разницы энергетических барьеров двух конкурирующих реакций (переноса атома водорода и гомолиза C–ON связи алкоксиамина») очевиден, а не следует из расчета. Из анализа расчетов следует другое, а именно, что увеличение размеров заместителей во втором положении по отношению к нитроксильной группе алкоксиамина ускоряет реакцию гомолиза и замедляет побочную реакцию переноса атома водорода.
6. Совершенно непонятно и не вытекает из текста четвертой главы упоминание в формулировке четвертого вывода влияния на кинетику полимеризации в присутствии нитрона «протекания побочной реакции переноса атома водорода».

Отмеченные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку результатов диссертационной работы. Диссертационная работа Д. А. Пархоменко выполнена на высоком научном уровне, она прошла апробацию на ведущих российских и международных научных конференциях по тематике данной диссертации. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК. Текст автореферата достаточно полно отражает основные результаты, изложенные в диссертации и публикациях.

Личный вклад автора диссертации состоит в том, что он непосредственно участвовал в проведении экспериментов и расчётов, обсуждении результатов и формулировке выводов, анализе экспериментальных данных, написании и оформлении статей. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения. Диссертационная работа соответствует требованиям пункта №9 Положения ВАК о порядке присуждения степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а Дмитрий Александрович Пархоменко заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертация заслушана, и отзыв одобрен на семинаре Лаборатории Механизмов реакций ИХКГ СО РАН 28 августа 2015 года, протокол заседания № 2.

Текст отзыва составил:

Зав. лабораторией Механизмов реакций
д.х.н., профессор
e-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru,
тел. +7(383) 333-30-53



Н. П. Грицан

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3
Тел: +7 (383) 330-91-50
Факс: +7(383) 330-73-50
<http://www.kinetics.nsc.ru>
E-mail: admin@kinetics.nsc.ru