

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию 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.

Представленная к защите диссертация содержит описание и результаты научного исследования, являющегося совокупностью трех основных блоков. Первый – исследование механизмов химических превращений, в частности термически индуцированного гомолиза и внутримолекулярного переноса атома водорода в алкоксиаминах методами квантово-механических расчетов. Второй – экспериментальные исследования различных типов живой полимеризации и ее продуктов. Третий представляет собой пример оригинального аналитического анализа кинетической схемы идеальной ESCP.

Химия полимеров – одна из важнейших областей как промышленной, так и интеллектуальной деятельности людей на протяжении уже почти ста лет. Благодаря непрерывному прогрессу в понимании фундаментальных основ полимеризации создание новых полимерных материалов никогда не останавливалось в течении этого времени. Одним из самых ярких вкладов в этот процесс является концепция живых полимеров и живой полимеризации, сформулированная Шварцем в 1956 году (M. Szwarc “Living polymers” Nature 178 (1956) 1168 – 1169). Методология живой полимеризации открыла поразительные возможности синтеза полимеров, обладающих заданной топологией, композиционной однородностью и заданными функциональными свойствами. По образному, но удивительно точному, утверждению J. Qiu, B. Charleux и K. Matyjaszewski авторов статьи “Controlled/living radical polymerization in aqueous media. Homogeneous and heterogeneous systems”, напечатанной в Prog.Polym.Sci., 26 (2001) 2083 – 2134: “This is a significant step toward the ultimate goal of polymer synthesis, when the design of novel materials is only limited by the imagination of human beings”. **Актуальность**, таким образом, рассматриваемых в диссертационной работе проблем, не вызывает никаких сомнений.

Представленная к защите диссертационная работа Дмитрия Александровича Пархоменко представляет собой впечатляющий образец научной работы, в которой

экспериментальные результаты, полученные автором, подвергнуты теоретическому анализу, выполненному с высокой профессиональной достоверностью с привлечением самых современных методов квантовой химии.

Общие замечания:

1. В то время как для оптимизации геометрии алкоксиаминов 1a – 2c и вычислений энергий Гиббса различных ионных форм этих алкоксиаминов был использован функционал MO6-2X (Глава 2), оптимизация геометрии остальных алкоксиаминов (Глава 3) и вычислений энергий Гиббса были выполнены методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP. В тоже самое время на стр. 37 (Глава 1) автор замечает, что «...наиболее распространённый функционал B3LYP плохо применим для расчёта энергии разрыва C-ON связи алкоксиаминов...». Из рисунка 3.11 на стр. 76 также следует, что вычисления с функционалом B3LYP гораздо хуже воспроизводят экспериментальные результаты (электронная энергия) в сравнении с функционалом BMK. Спрашивается, какой смысл было использовать функционал B3LYP заведомо зная, что функционалы BMK и MO6-2X приводят к более точным результатам (см. также рис. 1.18 на стр. 38). Раздел 1.6.2 *Теоретические методы* (Глава 1) написан излишне скупо. Он должен содержать, но не содержит, обоснования и мотивации использования тех или иных функционалов для решения тех или иных задач, входящих в круг рассматриваемых в данной диссертационной работе.
2. Связь вычислительной работы с экспериментом в ряде случаев выглядит невнятно. Например, в Главе 3, раздел 3.1 единственным «соприкосновением» этих методов является Таблица 3.1, но комментарий качества вычислительной работы отсутствует. В Разделе 3.2 этой главы рассматриваются исключительно экспериментальные данные (Таблица 3.2). В итоге Глава 3 распадается на два фактически независимых раздела: вычисления дают возможность обосновать механизм внутримолекулярного переноса в алкоксиаминах с объемными заместителями, а эксперимент показал, что ранее исследованный алкоксиамин **7d** является «наиболее перспективным» среди семейства новых алкоксиаминов для контроля полимеризации метакриловых мономеров. Корректность выводов сомнений не вызывает, но и то, что они плохо взаимосвязаны – тоже.

Частные замечания:

1. Нитроксильные радикалы SG1, TIPNO и DPAIO популярны недостаточно, чтобы не приводить их структур и раскрытия аббревиатур. Например DPAIO = 2,2-diphenyl-3-phenyl imino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxide.
2. Использование в одних случаях англоязычных аббревиатур (TEMPO, RAFT, ESCP и т.д.), а в других – русскоязычных (ТЕМПО на стр. 14, ПКНР, НР и т.п.) вовсе не является необходимым хотя бы для того, чтобы избегать странных конструкций, таких как НР DPAIO (стр. 30). Кстати, англоязычное MNP звучит намного элегантней, чем корявое ПКНР.
3. На рис. 1.19 приведены структуры исследованных соединений (нитроксильных и алкильных радикалов и алкоксиаминов). На рисунках 3.13, 3.2 и 2.1 эти структуры воспроизведены повторно. Таким образом рис. 1.19 попросту лишний.
4. На стр. 5 утверждается: «Несмотря на всю перспективность метода, влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера исследованы недостаточно детально» без определения того, что могло бы характеризовать исследование достаточно детально.
5. На стр.70 диссертации утверждается: «Кроме того, в подавляющем большинстве случаев используемый в эксперименте растворитель не подвергается специальному осушению, таким образом, в системе всегда присутствуют следовые количества воды. Учёт влияния воды приводит к снижению барьера внутренней перестройки N-оксидного интермедиата вплоть до $\Delta G_{\text{eff}} = 30$ кДж/моль.» Странно, что при такой неопределенности в величинах ΔG_{eff} растворители не осушались или содержание воды не контролировалось. А ведь ни то, ни другое никаких технических проблем из себя не представляет.
6. В тексте диссертации много досадных опечаток.

Тем не менее, сделанные замечания никак не снижают в целом положительную оценку диссертационной работы Дмитрия Александровича Пархоменко. Представленная диссертация – целостное научное исследование, направленное на решение ясно сформулированных актуальных задач. Автором сделаны первые успешные шаги в новом направлении физико-химических исследований: «Использование вычислительных методов квантовой химии для прогнозирования кинетических параметров и режимов ПКНР»

Высокое качество экспериментальной работы и особенно глубина теоретического анализа убедительно свидетельствуют в пользу того, что Дмитрий Александрович Пархоменко является высококвалифицированным исследователем в области живой полимеризации. Он неоднократно выступал с докладами на известных международных конференциях, его научные статьи опубликованы в ведущих международных журналах. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа Дмитрия Александровича Пархоменко выполнена на высоком научном уровне, является законченным научным исследованием с ясными перспективами использования ее результатов химиками синтетиками, работающими в области живой полимеризации. Она удовлетворяет всем требованиям п.9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее автор, Дмитрий Александрович Пархоменко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доктор физ.-мат. наук, и.о. зав.лаб.
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт Химической Физики
Им. Н.Н. Семенова, г. Москва.



В.Ф.Тарасов

25 сентября 2015 г.



тую подпись

В.Ф.Тарасова

