ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Пархоменко Дмитрия Александровича "*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

Методы радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов и нитронов являются перспективными подходами к созданию полимерных материалов с заданной молекулярной структурой (синтезу блок-сополимеров с контролируемой длиной блоков, регулированию молекулярно-массовых характеристик полимеров), а развитие этих методов, несомненно, является актуальной задачей.

Диссертационная работа Пархоменко Дмитрия Александровича направлена на решение следующих задач: определение механизма влияния протонирования алкоксиаминов на скорость их гомолиза; выявление факторов, определяющих протекание побочной реакции переноса атома водорода при гомолизе алкоксиаминов; а также определение влияния условий проведения полимеризации с захватом спина на кинетику процесса и молекулярно-массовые характеристики получающихся полимеров.

Для решения поставленных задач автором были использована совокупность экспериментальных и теоретических подходов. Основные результаты работы опубликованы в высокорейтинговых журналах с импакт –факторами 3.1-4.5.

Автором установлена корреляция между изменениями в энергии стабилизации радикалов и константой СТВ на атоме азота в нитроксильных радикалах, что может быть использовано в целенаправленном синтезе оптимальных алкоксиаминов для проведения контролируемой полимеризации целого ряда мономеров.

Для исследования внутримолекулярного переноса протона были выбраны 14 циклических алкоксиаминов с различными по размеру и полярности заместителями. Достоинством такого выбора было широкое разнообразие структур, что позволило автором рассчитать наиболее энергетически выгодный маршрут внутримолекулярного переноса атома водорода, в данном случае через образование пятичленного кольца в переходном состоянии и сделать убедительный вывод о слабой зависимости геометрии этого кольца от структуры алкоксиамина.

На основе представленной в автореферате кинетической схемы процесса полимеризации с захватом спина и представлений о механизме реакции на примере полимеризации стирола, рассчитаны аналитические выражения для расчета доли «живых» цепей в процессе полимеризации, а также зависимость степени полимеризации от

параметров проведения процесса, что позволяет достигать требуемые значения молекулярных масс полимера и открывает дополнительные возможности для получения блок сополимеров различного типа.

Таким образом, в качестве основных результатов работы Пархоменко Д.А. можно отметить выводы об увеличении энергии C-ON связи алкоксиамина вследствие дестабилизации образующихся при гомолизе алкоксиамина нитроксильных радикалов; расчет энергетического барьера реакции переноса атома водорода и вывод, что он слабо меняется при изменении структуры алкоксиамина, а экспериментальное проявление побочной реакции определяется величиной барьера конкурирующей реакции гомолиза C-ON связи; а также определение оптимальных условий проведения полимеризации с захватом спина.

В качестве замечаний к оформлению автореферата стоит отметить мелкий шрифт на рисунках и в структурных формулах органических соединений, что затрудняет чтение автореферата. Указанное замечание носит чисто технический характер и не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы, которая представляет собой актуальное и цельное экспериментальное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне.

В целом, диссертационная работа "*Исследование факторов, влияющих на кинетику реакций в радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитронов и имидазолиновых нитроксильных радикалов* " производит отличное впечатление, отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Пархоменко Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17-химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Мацько Михаил Александрович,
г. Новосибирск, ул. ак. Лаврентьева, д.5,
630090, Россия, т. 8(383) 32-69-473, email: matsko@catalysis.ru
ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
к.х.н., зав. лабораторией каталитической полимеризации

Я согласен на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.
18.09.2015.г

Козлов Денис Владимирович
ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
д.х.н., ученый секретарь
18.09.2015.г