

## Отзыв

на автореферат диссертационной работы **Пархоменко Дмитрия Александровича**  
«Исследование факторов, влияющих на кинетику реакций в радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитронов и имидазолиновых нитроксильных радикалов»

Представленная диссертационная работа посвящена теоретическому исследованию влияния различных факторов на кинетику контролируемой радикальной полимеризации, протекающую по механизму обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. Указанное направление современной химии высокомолекулярных соединений, является перспективным и актуальным, поскольку открывает пути к разработке методов получения полимеров с заданными молекулярной массой, составом и строением.

В процессе выполнения исследованием автором проведено квантово-химическое моделирование реакции гомолиза алкоксиаминов. На основании результатов расчетов оценено влияние протонирования нитроксильной группы нитроксидов имидазолинового ряда на энергию Гиббса реакции гомолиза. Результаты исследования хорошо коррелируют с ранее полученными результатами расчетов, свидетельствующими о том, что протонирование нитроксильного фрагмента ведет к увеличению барьера реакции гомолиза. Полученные данные полезны при разработке новых перспективных Ph-переключаемых регуляторов роста цепи на основе нитроксидов.

Особого внимания заслуживает проведенное автором исследование влияния строения нитроксильного радикала на реакцию переноса водорода. Данная побочная реакция, протекающая в процессе контролируемой полимеризации под действием нитроксильных радикалов, приводит к нежелательному обрыву цепи, уширению молекулярно-массового распределения и замедлению полимеризации. Поиск путей ее устранения является важной задачей в изучаемой области.

Автором также было проведено численное исследование влияния условий полимеризации с участием нитронов в качестве источников нитроксильных радикалов и разработана кинетическая модель, позволяющая предсказывать значения молекулярной массы полимера в зависимости от соотношения концентраций нитрона и инициатора. Правильность выбора модели подтверждается хорошим совпадением результатов расчетов с ранее полученными экспериментальными результатами.

В тоже время в автореферате присутствует ряд моментов, вызывающих замечания. Так, на странице 3 приводится ссылка на работу Барнера-Коволика как основателя направления ESCP (статья 2008 года). Данная схема основана на использовании С-фенил-N-трет.-бутилнитрона в качестве источника нитроксильных радикалов. Следует отметить, что проф. Коволиком с соавторами было предложено лишь английское название ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization), а сама возможность использования нитронов для генерации нитроксильных радикалов *in situ*, и приведенная на странице 12 автореферата схема были впервые предложены группой исследователей из Нижнего Новгорода еще в 1998 году [Д.Ф. Гришин, Л.Л.Семеньева, Е.В. Колякина, Доклады АН, т.362, с 634

(1998)] и не является новой, как указано в автореферате. Более того, в 2009 году в Успехах химии (т. 78, №6, с.579) вышел целый обзор по указанной проблематике, с которым диссертант, по-видимому не знаком. Незнание диссертантом литературного материала и игнорирование вклада российских исследователей в разработку методологии контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования вызывает глубокое сожаление.

На странице 6 автореферата указано, что «протонирование нитроксильного фрагмента ведет к увеличению барьера реакции гомолиза». Не совсем понятно, на основании чего сделан указанный вывод, и какое содержание автор вкладывает в понятие «барьера реакции». Если имеется в виду энергетический барьер реакции, то он должен характеризоваться энергией активации, равной разности энергии переходного состояния и исходного алкоксиамина. Соответственно для его оценки необходимо провести расчеты геометрий и энергий соответствующих переходных состояний, сведения о которых в автореферате отсутствуют. В автореферате приведены лишь данные о расчете свободной энергии Гиббса для исходного алкоксиамина и продуктов распада.

Несмотря на отмеченные замечания, диссертационная работа представляет собой законченное исследование в области химии нитроксильных радикалов и радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Основные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах и не вызывают сомнения.

Считаю, что проведенные Пархоменко Д.А. исследования по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов полностью соответствуют требованиям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Заведующий научно-исследовательской лабораторией  
органического синтеза и радикальных процессов НИЧ ННГУ,  
к.х.н. (02.00.06 – высокомолекулярные  
соединения; 02.00.08 – химия элементоорганических  
соединений)

 Гришин Иван Дмитриевич

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, пр. 23, к 5,  
тел: +7 905 193 4233

Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Химический факультет  
e-mail: [grishin\\_i@ichem.unn.ru](mailto:grishin_i@ichem.unn.ru)

