

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Черкасова Сергея Александровича «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Радикальная контролируемая полимеризация представляет собой современный метод получения узкодисперсных по молекулярно-массовому распределению полимеров. Одним из способов проведения синтеза полимеров в контролируемом режиме является радикальная полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов. В качестве инициаторов для данного вида полимеризации могут использоваться алкоксиамины, которые при нагревании обратимо распадаются на нитроксильный радикал и алкильный радикал, инициирующий полимеризацию. В системе устанавливается равновесие между неактивными полимерными цепями (макроалкоксиаминами) и растущими макрорадикалами. Если процесс протекает достаточно медленно, то все цепи растут примерно с одной скоростью, что приводит к низкой дисперсности полимерного продукта.

В рамках работы по определению оптимальных условий протекания радикальной полимеризации перед автором была поставлена задача исследования подхода к активации гомолиза алкоксиаминов двумя методами – 1,3-диполярного циклоприсоединения и фотохимической перегруппировки «нитрон-оксазиридин».

Задачи были успешно решены соискателем. В качестве основных результатов работы выделяются следующие:

1. В диссертации проведено сопоставление активационных свойств ряда соединений, используемых в качестве ловушек радикалов для определения скорости гомолиза алкоксиаминов. Обнаружено, что β -меркаптоэтанол, активно использовавшийся ранее в качестве инициатора, недостаточно быстро восстанавливает образующиеся в ходе гомолиза алкоксиамины радикалы, что выражается в занижении константы скорости гомолиза. Для некоторых алкоксиаминов сложной структуры, присутствие β -меркаптоэтанола обуславливает побочные процессы, не связанные с гомолизом и искажающие его кинетику. Другие соединения, использованные в качестве ловушек – тифенол, кислород и радикал TEMPO, – дают более адекватные результаты.

2. Исследована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в качестве метода активации альдонитрон-содержащих алкоксиаминов. Показано, что структура мономера не влияет на степень понижения активационного барьера гомолиза алкоксиамины. Наличие электрон-акцепторных групп при двойной связи в молекуле мономера способствует более быстрому протеканию его циклоприсоединения. Для полярных мономеров скорость их циклоприсоединения уменьшается с увеличением полярности среды. Возможность образования водородной связи с растворителем также негативно сказывается на скорости реакции. В то же время скорость циклоприсоединения неполярных мономеров практически не зависит от растворителя.

3. В работе предложен принципиально новый метод активации альдо-/кетонитрон-содержащих алкоксиаминов посредством их фотохимической (УФ-диапазон) перегруппировки в соответствующие оксазиридины. Химическая и термическая стабильность оксазиридинового цикла в условиях полимеризации показана на модельных объектах. Установлено, что для фотохимической активации подходят кетонитроны, образующие стабильный нитроксильный радикал в результате гомолиза активированного алкоксиамины.

Рассматривая диссертацию С.А. Черкасова как квалификационную работу, следует отметить виртуозное владение автором физико-химическими методами исследования: ЭПР, ЯМР, УФ-спектроскопией, а также квантовой химией. Кинетически эксперименты выполнены обстоятельно. Объем полученных данных очень велик. По результатам работы опубликованы три статьи в авторитетных международных журналах.

Автореферат хорошо структурирован, ясно написан и красиво оформлен. Его чтение доставляет эстетическое удовольствие.

В качестве постановочного вопроса к автору диссертации хотелось бы обсудить возможность проведения фотохимической активации алкоксиаминов в реальной реакционной системе, содержащей большое количество соединений, поглощающих ультрафиолетовое излучение. Видит ли автор возможности использования фотохимии в промышленных установках?

Считаю, что объем и уровень материала диссертации Черкасова Сергея Александровича соответствуют требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель безусловно достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Бажин Николай Михайлович,
доктор химических наук,
специальность 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
главный научный сотрудник лаборатории фотохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН).
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3
Тел. +7(383)3309150 (официальный телефон организации)
+7(383)3332384 (Бажин Н.М.)
Адрес электронной почты bazhin8999@kinetics.nsc.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Новосибирск, 13 декабря 2022 г.

/Н.М. Бажин/

Подпись: Бажин Н.М. удостоверение



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
К.Ф.-М.Н.
Пырева А.П.