

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

Представленная работа посвящена экспериментальному изучению и поиску новых методов инициирования радикальной контролируемой полимеризации, используемой для получения высококачественных полимеров с малой полидисперсностью, с целью в конечном итоге повышения технологичности и безопасности их промышленного производства. При проведении радикальной контролируемой полимеризации к ее инициаторам, и осуществляющим по факту контроль процесса (в данном случае – алкоксиаминам), предъявляется ряд кажущихся противоречивыми требований, в том числе максимальная лабильность в отношении гомолиза связи R-ON для понижения рабочей температуры инициатора и при этом максимальная стабильность соединений-инициаторов для повышения безопасности и технологичности их хранения, транспортировки и использования. В работе изучаются возможные способы компромиссного решения этой проблем путем использования относительно устойчивых пре-инициаторов, которые активируются *in situ* или квази-*in situ* с получением более лабильных активных инициаторов уже непосредственно в реакционной среде. Работа выполнена с привлечением широкого спектра современных спектроскопических экспериментальных методов в, видимо, ведущей российской группе по изучению радикальной контролируемой полимеризации магниторезонансными методами, с привлечением квантовохимических расчетов для интерпретации результатов. В связи с вышесказанным своевременность и востребованность предпринятого в диссертации исследования не вызывают никаких сомнений, а большой опыт коллектива, в котором работает автор, гарантируют корректность выбранных методов и подходов.

В представленной работе проведен значительный объем экспериментальных исследований на систематических рядах соединений и в большом числе растворителей, представлены моделирование и убедительная интерпретация их результатов. Работа содержит как существенный объем новых экспериментальных данных о конкретных системах (энергии активации и константы скорости реакций гомолиза ряда алкоксиаминов и реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения к ним ряда ненасыщенных соединений-активаторов, параметры их зависимости от свойств растворителя и т.д.), так и методические находки, например, по замене в исследованиях такого типа алкоксиамина с его ЯМР-детектированием на близкий по структуре нитроксильный радикал с его ЭПР-детектированием для повышения чувствительности наблюдения, которые можно использовать в аналогичных исследованиях на любых системах. Из полученных в работе результатов я бы хотел особо выделить исследование возможности фотоактивации нитрон-содержащих алкоксиаминов с перспективой доведения такого подхода до широких практических приложений за пределами исследовательской лаборатории.

Автор вполне продемонстрировал свою квалификацию во всех ключевых аспектах современного физико-химического исследования. Работа весьма логично поставлена и выполнена, хорошо опубликована и апробирована. После изучения автореферата у меня появились следующие вопросы и пожелания:

- Я бы предложил более корректно обсудить влияние ловушки на радикал на процесс гомолиза алкоксиамина. Представленная в автореферате интерпретация создает впечатление,

что введение ловушки на продукт реакции изменяет константу скорости и энергию активации реакции гомолиза. Все-таки ловушка, наверное, смещает равновесие в процессе с такой прямой и безбарьерной обратной реакцией, но никак не может изменить саму константу скорости реакции гомолиза? Можно ли использовать одну и ту же ловушку для сравнения между собой разных алкоксиаминов, даже если она не самая эффективная из возможных (бета-меркаптоэтанол против тиофенола)?

- Почему можно было заранее ожидать, что 1,3-диполярное циклоприсоединение по нитронной группе (а затем и фотоперегруппировка по нитронной группе) должно активировать алкоксиамин в отношении гомолиза? Казалось бы, два функциональных фрагмента молекулы (нитронная и нитроксильная группа в радикале/R-ON< группа в алкоксиамине) напрямую не связаны друг с другом, не сопряжены?

- Все ли правильно в формуле для f'_Σ на с. 12 и чуть ниже, нет ли в ней опечаток, или с ней сделано какое-то дополнительное упрощающее преобразование, тогда в чем оно состоит?

Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных международных физико-химических журналах и неоднократно докладывались на конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Перспективные способы активации алкоксиаминов – инициаторов радикальной контролируемой полимеризации» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача развития способов активации инициаторов радикальной контролируемой полимеризации, что может быть использовано для повышения технологичности и безопасности промышленного производства высококачественных полимеров, а ее автор, Черкасов Сергей Александрович, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.



Стась Дмитрий Владимирович,
К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,
доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru
15 декабря 2022 г.

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

Подпись Стась Д.В. удостоверяю



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