

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Колякиной Елены Валерьевны, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) в настоящее время является одним из наиболее интересных и перспективных направлений в химии полимеров благодаря применимости к широкому ряду объектов и новым синтетическим возможностям, прежде всего, для синтеза блок-сополимеров. Рассматриваемая диссертация продолжает серию систематических исследований, проводимых в ННГУ, в области КРП. Работа имеет, в основном, фундаментальный характер. Выводы, сделанные в диссертации, основаны на анализе поистине громадного массива экспериментальных данных.

**Цель диссертационной работы** заключается «...в комплексном исследовании особенностей контролируемой радикальной полимеризации в присутствии медиаторов на основе азотсодержащих соединений и комплексов металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами, а также в разработке на их основе эффективных систем для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками...»

**Актуальность** постановки работы по данной тематике не вызывает сомнений, так как она направлена на решение важной проблемы выбора оптимальных (доступных и эффективных) контролирующих агентов для синтеза полимеров и статистических и блок-сополимеров на основе виниловых мономеров.

**«Научная новизна»** заключается, в основном, в том, что: предложены различные способы *in situ* генерирования свободных нитроксильных радикалов непосредственно в процессе полимеризации. Прослежены корреляции структура – свойство. Наряду с экспериментальными исследованиями проведены квантово-химические расчеты. Разработаны методы получения гомополимеров, новых статистических и блок- и градиентных сополимеров. Впервые проанализировано влияние строения представительного ряда комплексов переходных металлов – меди,

кобальта, марганца с пространственно-затрудненными и редокс-активными лигандами, способными участвовать во внутримолекулярном переносе электрона

С использованием комплексов кобальта разработаны новые каталитические системы для полимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями по различным механизмам.

### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, результатов исследований и их обсуждений, экспериментальной части, выводов, а также списка цитируемой литературы (654 наименования), списка сокращений и приложений. Работа изложена на 399 страницах, включая 87 таблиц, 52 схемы и 105 рисунков. Во «Введении» кратко сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются основные положения, выносимые на защиту, данные апробации результатов

«Литературный обзор» диссертации Колякиной Е.В. содержит исторический экскурс в историю открытия КРП. Дана классификация методов КРП, приведены основные признаки КРП. Далее содержится подробный анализ современного состояния проблемы КРП и перспективных направлений. Основное внимание уделяется КРП по механизму обратимого ингибирования, методам использования и *in situ* генерирования нитроксильных радикалов и их металлоорганических производных. Отметим, что обзор прекрасно написан и оформлен. Не будет преувеличением сказать, что обзор является самостоятельным научным, литературным и художественным произведением почти с энциклопедическим содержанием по изучаемой тематике.

Основное содержание работы изложено в нескольких разделах, каждый из которых посвящен изучению определенного структурного типа медиаторов.

В разделе 1 проведено исследование широкого ряда различных по строению нитроксильных радикалов имидазолинового ряда и низкомолекулярных алкоксиаминов в качестве обратимых ингибиторов полимеризации стирола. Столь подробная информация по влиянию заместителей, введенных в разные положения, на степень контроля полимеризации, по нашим сведениям, получена впервые.

Раздел 2 посвящен использованию доступных соединений - алифатических первичных и вторичных аминов в сочетании с перекисным инициатором, выполняющим одновременно функцию окислителя, для генерирования *in situ* низкомолекулярных нитроксидов. Полученные результаты интересны в плане перспектив практической реализации процессов КРП с их участием.

В разделе 3 приведены данные по генерированию *in situ* нитроксильных радикалов из нитрозосоединений и нитронов - так называемых спиновых ловушек. Образование нитроксидов происходит при реакции спиновых ловушек с углерод-центрированными радикалами. Установлен интересный экспериментальный факт: показано, что пространственно-затрудненные высокомолекулярные нитроксильные радикалы являются более эффективными регуляторами полимеризации, чем низкомолекулярные аналоги. Достоинством использования данного подхода является сочетание довольно высокой эффективности контроля с высокой скоростью. Этот подход использован для полимеризации (мет)акриловых мономеров, стирола и N-винилпирролидона.

Автором предложена оригинальная методика выяснения строения высокомолекулярных алкоксиаминов, получаемых *in situ*, с применением метода масс-спектрометрии MALDI-TOF. Показано, что этот метод может быть использован для анализа побочных реакций, вызывающих отклонения от теоретически предсказываемых результатов в процессах КРП.

В разделе 4 изучено использование в качестве медиаторов КРП новых комплексов переходных металлов (меди, марганца и кобальта) с редокс-активными лигандами. Комплексы марганца использованы для регулирования радикальной полимеризации виниловых мономеров впервые. Установлено, что комплексы кобальта с *o*-иминобензосемихиноновым лигандом могут служить в качестве медиаторов КРП метилметакрилата, и, в отличие от оксимных и фталоцианиновых комплексов кобальта, для них не характерна реакция каталитической передачи цепи.

Многие из медиаторов КРП, изученных в работе, использованы для получения блок-сополимеров. Весьма интересны результаты экспериментов по сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии нитроксильных медиаторов. Установлено, что точка азеотропного состава, характерная для обычной радикальной сополимеризации, сохраняется и при сополимеризации в режиме КРП.

Показано, что для сополимеризации в режиме КРП сомономеров с сильно различающейся реакционной способностью, например, винилпиридина со стиролом, можно получать сополимеры градиентного типа.

В качестве примера использования развиваемых в диссертации подходов решения прикладных задач предложено получение высших алкилметакрилатов для использования в качестве депрессорных и реологических присадок к минеральным маслам и гидроочищенным дизельным топливам. Проведена специальная серия экспериментов по изучению механической деструкции ряда синтезированных полимеров в растворе при интенсивном воздействии ультразвука. Согласно полученным результатам, наибольшую (кажущуюся) технологическую устойчивость к механохимической деструкции при одинаковом массовом содержании имеют полимеры с не очень высокой молекулярной массой.

В целом, в работе получен очень большой объем экспериментальных данных прослежено много новых интересных эффектов. Экспериментальные данные вполне удачно дополнены квантово-химическими расчетами, которыми диссертант хорошо владеет.

В конце диссертации представлена впечатляющая по объему экспериментальная часть, в которой дано описание использованных в работе химических соединений, значительная часть из которых синтезирована диссертантом и или под его руководством, а также методов исследования. Методический уровень работы очень высок как области полимерной, так и в области органической химии.

Следует отдельно отметить громадный список цитированной в диссертации литературы, включающий 654 наименования.

Полученные в диссертации результаты прошли хорошую апробацию. Они опубликованы в 33 статьях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, в том числе, в двух обзорах, доложены в виде устных и стендовых докладах более чем на 30 научных всероссийских и зарубежных конференциях. Проведенные исследования поддержаны несколькими грантами РФФИ, несколькими федеральными программами и программами Минобрнауки.

Выводы по работе вполне адекватны содержанию и в кратком виде суммируют полученные результаты.

По диссертации и автореферату Колякиной Е.В. Можно сделать следующие замечания:

- 1) В литературном обзоре в качестве одного из признаков КРП приведена линейная зависимость скорости процесса, выраженной как логарифм текущей относительной концентрации мономера, во времени. Однако для случая, когда подпитка радикалами отсутствует, теоретическая зависимости скорости полимеризации от времени имеет характер слабо вогнутой кривой с показателем  $u$  времени  $2/3$  [H.Fisher, J.Pol.Sci., Polym. Chemistry, 1999, Vol. 37, 1885-1891, формула на стр. 1889]. С нашей точки зрения, это уточнение было бы необходимо вставить в текст.
- 2) В нескольких разделах работы сделан скрининг очень широкого ряда объектов, из которых только небольшая часть отобрана для дальнейшей работы. Представление в диссертации всего проработанного огромного массива данных, с нашей точки зрения, избыточно. Большой объем данных затрудняет восприятие материала. С нашей точки зрения, автору вполне можно было привести только наиболее удачные эксперименты, и сослаться на свои публикации, в которых указанные данные наверняка приведены в полном виде, а в диссертации уделить больше внимания выводам сущностного характера по каждой серии экспериментов.
- 3) В работе, имеющей характер- цитируем: *«разрабатываемой концепции КРП»* автор не использует такой важный параметр, как константа равновесия обратимого ингибирования. Значение этой константы, которое, как известно, должно находиться в определенных пределах, казалось бы, и может служить главным критерием, который определяет пригодность данной добавки выполнять функцию медиатора КРП. Вместо этого в работе используются качественные термины, такие как «акцептирующая способность», «лабильность связи».
- 4) В одном из разделов метод термогравиметрии используется, по сути, как аналитический - для определения о содержании в цепи концевых ненасыщенных групп ПММА. Это подход интересен своей простотой. Но, теме не менее, хотелось бы видеть ссылку на его более строгое обоснование; такая ссылка, к сожалению, в тексте отсутствует. С нашей точки зрения, трудно себе представить, что после гидрирования концевых непредельных звеньев полимер

не будет деструктировать при 260°C С, ведь он находится выше термодинамически обусловленной критической температуры для ПММА (~190°C). При этом механизм деструкции «от конца цепи», скорее всего, будет преобладающим, но этот процесс может инициироваться случайным разрывом цепи.

- 5) В разделе автореферата, посвященном разработке добавок к маслам сделан вывод том, что: 1) «разрабатываемая концепция КРП позволяет получать полиалкилакрилаты с заданными ММ и оптимизировать подбор присадок». Хотелось бы получить более развернутый комментарий автора на эту тему. Есть ли в работе эксперименты, в которых оценивалась бы стабильность полимеров к механическому воздействию с одинаковой ММ, но разной шириной ММР?
- 6) Есть некоторые претензии к формулировкам. Так, при формулировании новизны следовало бы и дать больше конкретных значащих деталей, показывающих, что именно сделано автором впервые. Такие термины как (*цитата*): «...развитие комплексного подхода контролируемой радикальной полимеризации широкого круга мономеров с использованием медиаторов различного типа...», с нашей точки зрения, не вполне удачны, они не дают представления о новизне, тогда как сама работа буквально насыщена новыми объектами.
- 7) Приведенные в диссертации кинетические кривые полимеризации часто имеют характер ломаной прямой линии. Такая форма объяснена тем, что на первом участке идет одна реакция, а на втором - другая. С точки зрения кинетической схемы, это не вполне корректно. Во всех рассматриваемых случаях генерирующиеся спящие цепи начинают работать уже на первом участке, и рост цепи идет по двум параллельным реакциям, меняется лишь соотношение их скоростей.
- 8) Есть небольшие претензии к тексту. В подписи под рисунками 2,3 (стр.10,11) в автореферате пропущено слово «кинетическая» (дифференциальная кривая).

Указанные замечания не умаляют значимости результатов диссертационного исследования и не влияют на общую высокую оценку диссертации. Работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, в котором решена серьезная научная задача - нахождения эффективных и доступных медиаторов контролируемой радикальной полимеризации, работающих по механизму обратимого ингибирования

и, за счет этого, расширения возможностей использования подходов КРП для синтеза новых практически важных полимеров и сополимеров разного строения на основе виниловых мономеров

Констатирую, что диссертационная работа Колякиной Е.В. «Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров» по своей актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему выполненных исследований соответствует требованиям, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Колякина Елена Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Гл. науч. сотр., доктор химических наук, профессор

И.о. заведующего лаборатории термостойких термопластов

ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов

им. Н. С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

«19» февраля 2021 г



Кузнецов Александр Алексеевич

Контактные данные:

Тел.: +7 (495) 332-58-23, e-mail: [kuznetsov@ispm.ru](mailto:kuznetsov@ispm.ru).

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена докторская диссертация 02.00.06

Адрес места работы: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН),

Тел.: +7 (495) 332-58-27, +7 (495) 335-91-00, e-mail: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)

Подпись профессора Кузнецова Александра Алексеевича подтверждаю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН



Гетманова Е.В.

Тарасенко С.А.