ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации КОЛЯКИНОЙ ЕЛЕНЫ ВАЛЕРЬЕВНЫ " АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ И КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ "

на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности "высокомолекулярные соединения (химические науки)" (02.00.06).

Направление, связанное с решением задач контролируемого синтеза полимеров и сополимеров с комплексом заданных физико-химических свойств, стало одним из приоритетных в полимерной науке. В последние десятилетия для решения задач направленного синтеза гомо- и сополимеров интенсивно развиваются методы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи (Автор придерживается названия "контролируемая радикальная полимеризацией" (КРП), и я сохраню эту терминологию). Тремя основными направлениями КРП являются: полимеризация в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, полимеризация с переносом атома под действием комплексов переходных металлов (АТRP) и полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT). Работа Е.В. Колякиной посвящена первым двум из названных методов.

К настоящему моменту накоплен огромный массив данных по исследованию механизма и кинетики данных процессов, а также по макромолекулярному дизайну с помощью методов КРП. Продолжается большое число исследований, в том числе и в России. Только по запросу "CRP" Web of Science выдает более 1000 публикаций в год, поэтому найти и достойно обозначить своё место в этом потоке очень трудно. Диссертант определила его как разработку универсальных и простых в исполнении методов КРП, позволяющих осуществлять процессы гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров в условиях, максимально приближенных к промышленным. С этим утверждением вполне можно согласиться. Оно же определяет и актуальность, и практическую значимость диссертационной работы.

В качестве контролирующих агентов выбраны медиаторы на основе азотсодержащих соединений и комплексы металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами. Об объёме работы свидетельствует тот факт, что одно перечисление объектов исследования занимает больше страницы.

Оппонируемая работа — это успешный итог более чем 20-летней высоко квалифицированной работы Колякиной Е.В. при научном консультировании проф. Д.Ф.Гришина.

Работа Колякиной Е.В. состоит из Введения с постановкой задачи, трёх основных глав (Литературный обзор, Результаты и обсуждение, Экспериментальная часть),

Выводов, Списка литературы и Приложения. В свою очередь Вторая глава включает 4 раздела, посвящённых

- 1) исследованию имидазолиновых нитроксилов как агентов контролируемой полимеризации стирола,
- 2) изучению аминов и нитро-соединений в контролируемом синтезе полимеров,
- 3) синтезу полимеров с участием спиновых ловушек,
- 4) синтезу полимеров с использованием комплексов переходных металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами.

Диссертация изложена на 399 страницах, включает 87 таблиц, 52 схемы и 105 рисунков. Список цитируемой литературы из 654! наименований уступает только всеобъемлющему обзору французских ученых в этой области (J. Nicolas et al. / Progress in Polymer Science 38 (2013) 63–235) из 1143 наименований.

В первой главе приведен краткий обзор литературы по методам контролируемого синтеза полимеров с помощью КРП, главным образом, полимеризации с участием нитроксилов. Честно скажу: я не сторонник таких обзоров "по верхам". Но в данном случае он очень уместен. Это по сути – расширенное введение к работе, позволяющее понять текущее состояния дел в КРП, и соответственно, – понять актуальность и новизну работы диссертанта.

Основные результаты исследования "нитроксильной" полимеризации изложены в разделах 2.1-2.3.

В разделе (2.1) описаны результаты исследования поведения имидазолиновых нитроксилов в полимеризации стирола. Установлено, что стерические затруднения, создаваемые группами в положениях 2 и 5, оказывают наибольшее влияние на скорость полимеризации стирола. Введение электроноакцепторной нитронильной группы в положения 3 и 4 приводит к протеканию полимеризации стирола в неконтролируемом режиме.

Автор предложил оригинальный подход к получению нитроксильных радикалов *in situ* при полимеризации стирола и ММА из таких прекурсоров, как амины (раздел 2.2). Хотя анализ кинетики полимеризации и ММР продуктов показал высокую эффективность вторичных аминов в качестве агентов КРП, но существенный вклад различных побочных процессов существенно снижают степень контроля. Не оправдали надежды в контролируемом синтезе полимеров и нитро-соединения. Здесь, и вообще во всей работе, хочется отметить особую честность диссертанта в комментировании полученных результатов, которые далеко не всегда соответствуют возлагаемым прогнозам.

Несомненно, самая сильная часть работы — центральный раздел 2.3, посвящённый изучению КРП под действием спиновых ловушек. Это — первый всесторонний анализ полимеризации с участием макронитроксилов, получающихся *in situ* из спиновых ловушек

различной природы — нитронов, нитрозо-соединений, а также высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) на их основе. Данные регуляторы обеспечивают разумный компромисс в вопросе технологичность/качество. Их применение позволяет проводить КРП в низкотемпературных режимах полимеризации для широкого круга мономеров. При этом сохраняется "живой" механизм полимеризации. Однако по ширине ММР продукты такого процесса уступают "классической" нитроксильной полимеризации.

К заслуге автора относится разработка методов определения строения ВАА, основанная на сочетании подхода их модификации и термолиза с применением MALDI-TOF анализа. Разработанный способ позволил впервые установить структуру высокомолекулярных алкоксиаминов, получаемых *in situ*. Замечу, что модификация может иметь и практическое применение — как способ получения функциональных полимеров (например, макроинициаторов ATRP, содержащих концевую Br-группу),

Безусловно, интересны и важны результаты сопоставления эффективности низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов одной природы, но различающихся ММ алкильного фрагмента. Именно это исследование однозначно подтвердило, что ВАА обеспечивают режим обратимого ингибирования при более низких температурах в отличие от низкомолекулярных аналогов.

Контролируемый характер полимеризации с участием спиновых ловушек продемонстрирован на примере большого числа опытов по статистической и блок-сополимеризации. В этой области хочу отметить 2 момента. Во-первых, – результаты сополимеризации стирола с N-винилпирролидоном и MMA с N-винилпирролидоном. Предельно отличающаяся активность сомономеров и живой характер полимеризации позволил получить градиентные сополимеры, что для названных пар мономеров получить не так просто. Второй момент – блок-сополимеризация. Диссертационная работа Колякиной Е.В – редкий случай, когда продукты блок-сополимеризации подробно исследованы методами селективной экстракции на предмет содержания гомо-полимеров. Обычно в работах ограничиваются простой констатацией факта прироста ММ.

Полученные с помощью спиновых ловушек полимеры высших метакрилатов оказались весьма перспективным в плане получения стабильных к механической деструкции вязкостных присадок к минеральным маслам.

Последний раздел (2.4) содержит результаты изучения КРП под действием комплексов переходных металлов (меди, марганца и кобальта), содержащих в своем составе редокс-активные лиганды. Подобного рода агенты впервые использованы для регулирования полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования. Полимеризация с переносом атома в присутствии комплекса марганца, содержащего в своем составе иминобензосемихиноновый и амидофенолятный лиганды,

является первым примером реализации данного механизма в присутствии производных марганца.

Вместе с тем в работе содержатся и определенные недостатки.

- 1). Основное замечание касается последнего раздела. Несомненно, это важная пионерская, интересная часть работы. Однако мне явно не хватало четкости в постановке задачи. Почему были выбраны именно эти комплексы? Какова специфика редоксактивных лигандов по сравнению с известными? Странным кажется и выбор мономеров, поскольку похожие комплексы кобальта используют для КРП неактивных мономеров винилацетата и акрилатов, а феноксииминовые комплексы для координационно-ионной полимеризации олефинов. От веществ, которые могут одновременно выступать и "спиновыми ловушками", и агентами вырожденной передачи, и агентами каталитической передачи цепи, по-моему, не стоило ожидать хороших результатов контролируемого синтеза полимеров.
- 2). Наличие индукционного периода при полимеризации под действием имидазолиновых нитроксилов не соответствует высокой константе равновесия 10^{-8} - 10^{-9} моль/л. Вероятно несостыковка вызвана неаккуратным использованием формулы (с.67) для расчета константы, в которую должна входить не исходная, а текущая концентрация нитроксила.
- 3). Во всех опытах по деструкции полимера, полученного с участием спиновых ловушек, ММР продукта унимодальное. При деструкции на два неравных осколка, следовало бы ожидать бимодального ММР. Почему не видно моды второго осколка?
- 4). В порядке дискуссии.
- В чем причина широкого ММР при полимеризации с участием спиновых ловушек? Я всегда считал, что причина кроется в нестационарном периоде формирования макронитроксилов. Если у макронитроксила широкое ММР, то и у полимера на его основе оно тоже будет широким. Автор же полагает, что причина в побочных реакциях. Однако, при полимеризации с участием низкомолекулярных аналогов в тех же условиях, где должны протекать те же побочные процессы, ММР полимера узкое.
- 5). Наконец, несколько технических замечаний.
- в табл. 3 и табл. 28 дублируются без пояснения одинаковые строки, но с разными значениями;
- ошибка в 1 градус при определении т.стекл. (табл.14) явно не соответствует ни разбросу данных на рис.27, ни ошибке метода в целом;
- в табл. . 39, 44 и 47 отсутствует колонка ММ.

Отмеченные недостатки не подвергают сомнению основные выводы диссертационной работы Е.В.Колякиной. Данная работа является законченным научным исследованием. Результаты исследования имеют как фундаментальное, так и прикладное

значение в области контролируемого синтеза гомо- и сополимеров. Выводы сформулированы четко и подтверждены экспериментальным материалом. Автореферат диссертации правильно и полно отражает содержание диссертации. Основные положения работы, излагаемые в диссертации, отражены в научных публикациях в отечественных и зарубежных журналах, содержащихся в списке, одобренном ВАК.

Диссертационная работа Колякиной Елены Валерьевны на тему "Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров" является научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации (постановление № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор Колякина Елена Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 — Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.06. — Высокомолекулярные соединения), ведущий научный сотрудник Зав.лаб. полимеризационных процессов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» "

Заремский Михаил Юрьевич

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

телефон: 8-4959395409 e-mail: zaremski@mail.ru

Декан Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, чл-корр. РАН

19, 11, 2021

С.Н.Калмыков