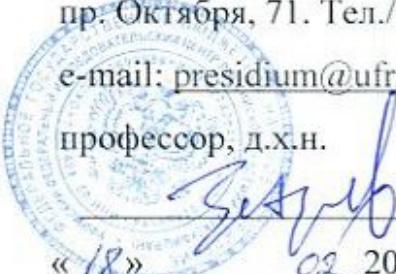


«УТВЕРЖДАЮ»

Врио председателя

Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра

Российской академии наук (450054, г. Уфа,
пр. Октября, 71. Тел./факс (347)235-60-22, 284-56-52,
e-mail: presidium@ufras.ru, presid@anrb.ru)
профессор, д.х.н.



В.П. Захаров

«18» 02 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Колякиной Елены Валерьевны «Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Е.В. Колякиной «Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров» в соответствии с п.п. 23, 24 «Положения о присуждении ученых степеней», констатируем следующее.

Актуальность диссертационной работы

Важной задачей в области радикальной полимеризации является поиск эффективных методов контроля кинетики полимеризации и молекулярно-

массовых характеристик полимеров, которые во многом определяют физико-химические свойства и функциональность материалов. Одно из наиболее перспективных направлений в решении этих проблем связано с активно развивающейся концепцией контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Актуальность этой области исследований отражается в исключительно большом количестве оригинальных и обзорных публикаций по этой теме в отечественной и зарубежной литературе. Несомненно, что вопрос разработки универсальных и простых в исполнении методов КРП, позволяющих осуществлять процессы гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров и реализующих высокий потенциал конструирования материалов, включая состав, топологию, архитектуру и концевую функционализацию макромолекул, в условиях максимально приближенных к промышленным, а также создание комплексных подходов для выбора оптимальных методов полимеризации широкого круга мономеров является весьма **актуальным**. Совершенствование методов КРП является основополагающей предпосылкой для создания макромолекул, обладающих направленными макроскопическими свойствами, и дальнейшего их использования в таких областях как нанотехнология (включая органическую электронику и информационные технологии), материаловедение и биомедицина (биоконьюгаты, полимерные системы адресной доставки препаратов и т.д.) и других направлениях.

Среди множества направлений КРП, основанных на различных механизмах обратимой дезактивации растущих цепей, наиболее популярными являются процессы, основанные на регулировании полимеризации с помощью стабильных нитроксильных и металлоцентрированных радикалов. Наряду с большими успехами, достигнутыми в этих исследованиях, сложилось и ясное понимание проблем использования подобного типа контролирующих агентов. Это проблема низких скоростей процесса, даже при высоких (120-140°C) температурах, проблема расширения круга приемлемых для процесса мономеров и проблема поиска коммерчески доступных и относительно недорогих агентов КРП. Эти проблемы остаются актуальными для современной синте-

тической химии полимеров, определяющими перспективу практического применения данных методов в промышленном масштабе.

В свете изложенного диссертационная работа Е.В. Колякиной, посвященная комплексному исследованию контролируемой радикальной полимеризации в присутствии медиаторов полимеризации на основе азотсодержащих соединений и комплексов металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами, а также разработке на их основе эффективных систем для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками, является актуальным и значимым исследованием.

Структура и содержание диссертации.

Диссертационная работа 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. Она имеет традиционное построение и включает введение, литературный обзор (глава 1), результаты и их обсуждение (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), выводы, список литературы и приложения (хроматограммы, спектры, графические данные и др.).

В литературном обзоре рассмотрена проблема «псевдоживой» контролируемой полимеризации в целом, современная классификация методов КРП и важнейшие особенности этих процессов, подробно рассмотрена полимеризация в условиях обратимого ингибиции нитроксильными и металлоцен-трированными радикалами. Выделен вклад отечественной научной школы в развитие этой области. Оценены достижения и актуальные проблемы, что позволило обосновать цель и научную значимость задач, решаемых в диссертации. Обзор составлен по современным литературным источникам. Ссылки на

работы последних 15 лет составляют ~ 32%, в т.ч. на публикации последних 5 лет – 15%.

Оценка основных достижений, степени обоснованности выводов и их соответствие результатам диссертационной работы

Основные достижения и их научная новизна состоят в следующем.

Несомненным достоинством работы является исследование широкого круга медиаторов КРП разных классов азотсодержащих соединений. Исследовано более 40 объектов, относящихся к классам нитроксилов имидазолинового ряда, пространственно затрудненных аминов, нитросоединений, аминов, нитросоединений, нитрозосоединений, нитронов пiperазинового, имидазолинового и ациклического рядов, изоксалидинов. В том числе высокомолекулярных и модифицированных высокомолекулярных алcoxсиаминов. Комплексы кобальта, марганца, меди с редокс-активными лигандами иминобензохинонового, иминобензонафтенового типа, винилиденовые комплексы циклопентадиенилмарганца. Это позволило выявить корреляции между строением нитроксильных радикалов и алcoxсиаминов, их активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму обратимого ингибирования, и молекулярно-массовыми характеристиками получаемых полимеров от отсутствия влияния до эффективного контроля процесса полимеризации. Конечно, как отмечает автор, в мировой литературе нет недостатка в работах по КРП, но практически нет систематических, скрупулезных исследований по корреляции структуры медиаторов, их физико-химических характеристик и кинетических характеристик полимеризационных процессов с их участием. Без этого сегодня невозможно представить осознанный подход к созданию столь востребованных технологий, открывающих доступ к неограниченному кругу функциональных полимеров. Главным в случае металлокомплексов с пространственно-затрудненными редокс-активными лигандами, представляется выявление роли лигандного окружения атома металла в способности комплекса выступать агентом КРП и определять ее конкретный механизм.

Разработаны новые эффективные катализитические системы с использованием комплексов кобальта для полимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями по различным механизмам КРП. Отметим, что в работе достигнут заметный прогресс в решении значимой для КРП проблемы – повышения скоростей полимеризационных процессов при технологически привлекательных температурах 90-100°С.

Значимыми также представляются результаты по свойствам некоторых полимеров, полученных в КРП. Эффективно использована возможность получения полимеров с регулируемыми значениями молекулярных масс и ММР для изучения зависимости характеристик их физического состояния, термодинамических, термохимических и ряда других практически важных свойств от молекулярной массы и ММР.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая значимость результатов просматривается четко. Это:

- установленные зависимости T_g полистиролов от молекулярной массы и ММР;
- разработанная методика синтеза депрессорных и вязкостных присадок к дизельным топливам и нефтяным маслам на основе низкомолекулярных и устойчивых к механохимической деструкции полимеров высших эфиров метакриловой кислоты – октил- и цетилметакрилата, эфиров фракции C₁₀-C₁₄, полученных методом КРП в присутствии прекурсоров нитроксильных радикалов – C-фенил-N-*трет*-бутилнитрона, 2-метил-2-нитрозопропана, 1-*трет*-бутил-3-фенил-1-окситриазена, 1,3-дифенил-1-окситриазена.

Обоснованность и достоверность полученных результатов и научных положений

Результаты диссертации получены с использованием современных экспериментальных методов и программных средств. Для решения поставленных задач эффективно использованы ЭПР-спектроскопия и циклическая вольтамперометрия, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, АСМ, РФА, гель-проникающая хроматография, времяпролетная масс-спектрометрия с источником МАЛДИ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический и элементный анализ. Результаты и выводы полностью согласуются с данными независимых литературных источников и разработанными в этой области исследований концепциями, что свидетельствует об обоснованности и достоверности результатов диссертационного исследования и сформулированных на их основе положений и выводов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать в исследованиях процессов контролируемой полимеризации, в том числе разработке катализаторов «псевдоживой» радикальной полимеризации, проводимых в организациях: ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»; ФГБУН Институт проблем химической физики РАН; ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Уфимский институт химии УФИЦ РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и др.

Результаты исследования по применению синтезированных по методу NMRP (ко)полимеров высших эфиров метакриловой кислоты в качестве стабильных к механохимической деструкции вязкостных присадок к минеральным маслам и гидроочищенным дизельным топливам можно рекомендовать к использованию в ОАО «ВНИИ НП»; ПАО «НК Роснефть»; ПАО «Газпром нефть»; ООО «Пластнефтехим»; ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез».

Результаты диссертации могут быть использованы в курсах высокомолекулярных соединений (в разделах – синтез полимеров, физикохимия полимеров), преподаваемых на всех уровнях высшего образования.

Замечания по работе

Принципиальных общих замечаний по методам исследований, полученным результатам, их обсуждению и сделанным выводам нет. Однако, есть ряд замечаний, касающихся представления некоторых результатов и структуры работы.

- 1). В работе представлен большой массив экспериментальных результатов по кинетике полимеризации и конверсионным зависимостям молекулярных масс и ММР. При этом часть зависимостей представлена в виде совокупности экспериментальных точек, а часть в виде графических зависимостей по экспериментальным точкам, причем, иногда на одном и том же рисунке (напр. рис. 9, 19, 24, 38 т др.). Непонятно, чем при этом руководствовался автор.
- 2). Как важнейшую и традиционно рассматриваемую характеристику КРП автор использует конверсионные зависимости M_n , что, имея в распоряжении метод ГПХ, не составляет никакой проблемы для типичных рассматриваемых полимеров ПС и ПММА. Это совершенно обоснованно и понятно. Однако, в некоторых случаях он для тех же полимеров приводит зависимости средневязкостной молекулярной массы, напр. на рис. 11, 20, 24, 61. Более того, в некоторых случаях он одновременно на одном рисунке приводит зависимости для M_n и M_η (рис. 13, 17, 22, 66). При этом зависимости различаются, а зависимости M_η вообще не обсуждаются.
- 3). В работе нигде не приводятся численные значения скоростей полимеризации, ни в случаях отмечаемой до глубоких степеней превращения линейной кинетики (напр. рис. 4, 9, 19, 41, 44), ни начальных. Хотя понятием скорость полимеризации автор часто оперирует. Так в разд. 2.1 изменение ско-

ростей полимеризации по данным рис. 4 (точки без аппроксимирующих кривых) обсуждаются в ряду соединений одного класса.

4). Имеются досадные промахи в изложении материала. На с. 102 записано «...изученные образцы атактического ПС существуют в аморфном и высокоЭластическом состоянии». Атактические всегда в аморфном фазовом состоянии. На с. 109 – о модельных системах нитрон-инициатор-толуол. «Вероятно это обусловлено ограниченной растворимостью в различных растворителях (приложение 7)». В приложении 7 толуола нет. На с. 275 – «При применении комплексов 33,34, 36 и 37 молекулярная масса синтезируемых полимеров ... возрастает с конверсией». Но по данным табл. 75 с ростом конверсии M_n для комплекса 33 почти не меняется (112000, 113000, 117000), а для комплекса 34 падает (277000, 225000, 217000). На с. 284 утверждается, что пиридин (Ру) оказывает «гораздо меньшее» влияние на полимеризацию ПММА в присутствии дииминного комплекса меди. Однако, по данным табл. 78 именно в присутствии Ру наблюдается ММР 35,5 (!), а пик второй моды бимодального ММР приходится на $\lg MM = 6,5$. Вряд ли это можно называть слабым влиянием.

Не представляется удачным расчленение однотипного по методологии исследования материала по КРП разделами 2.2.4 и 2.3.4, в которых рассматриваются свойства синтезируемых полимеров и их целенаправленное использование. Гораздо лучше бы смотрелось объединение этих материалов в отдельный раздел, например «Свойства и практические приложения ...». В нем уместно смотрелись бы сведения по ПММА-органическому стеклу, полученному в присутствии *C*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрона из раздела 2.3.1.3 и данные по повышенной термической устойчивости полимеров, например ПММА, полученного в присутствии $Co(ISQ-Me)_2$ и др.

В целом замечания не оказывают принципиального влияния на положительную оценку работы.

Заключение по работе

Автор выполнил значительное оригинальное исследование. Полученные результаты детально проанализированы и обобщены. По материалам диссертации опубликованы 33 статьи, включая 2 обзора, в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских исследований. Основное содержание работы в публикациях автора отражено. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Оценивая в целом докторскую работу Е.В. Колякиной, констатируем, что она соответствует специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне в актуальной области исследований по синтетической полимерной химии. Материал хорошо структурирован иложен логично, диссертация написана хорошим научным языком. По своей актуальности, научной новизне и теоретической и практической значимости, количеству и качеству публикаций докторская работа Е.В. Колякиной «Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров» является научно-квалификационным исследованием, совокупность результатов которого можно квалифицировать как научное достижение в области контролируемой полимеризации. Это делает докторскую работу Е.И. Колякиной значимой для химии высокомолекулярных соединений для областей: 1) катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров; 2) целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных областях науки и техники. Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. Автор - Колякина Елена Валерьевна безусловно заслуживает присуждения

ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертация обсуждена и одобрена на научном семинаре Отдела высокомолекулярных соединений – структурного подразделения Уфимского Института химии УФИЦ РАН, проведенном в режиме ВКС (протокол № 278 от 17.02.2021 г.).

Отзыв подготовили:

Колесов Сергей Викторович д.х.н. (специальность 02.00.06), профессор

Почтовый адрес:

450074, г. Уфа, пр. Октября, 71

Телефон:

+7(347)235-61-66

Адрес электронной почты:

kolesov@anrb.ru

Наименование организации:

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УфИХ УФИЦ РАН)

Должность, подпись:

Заведующий лабораторией стереорегулярных полимеров УфИХ УФИЦ РАН



Юмагулова Роза Хайбулловна

д.х.н. (специальность 02.00.06), доцент

Почтовый адрес:

450074, г. Уфа, пр. Октября, 71

Телефон:

+7(917)373 -8194

Адрес электронной почты:

jmagulova@anrb.ru

Наименование организации:

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Рос-

сийской академии наук (УфИХ УФИЦ
РАН)

Должность, подпись:

Ст. научный сотрудник лаборатории синте-
за функциональных полимеров УфИХ
УФИЦ РАН



Подписи Колесова С.В. и Юмагуловой Р.Х. заверяю:

Ученый секретарь УфИХ УФИЦ РАН, д.х.н.

Гималова Ф.А.

