

ОТЗЫВ
официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича
доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
на диссертацию Алъевой Алисы Биняминовны «Сопряженные динитроны
глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых
мономеров», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные
соединения и 1.4.3. – Органическая химия (химические науки)

Современной промышленности непрерывно требуются всё новые и новые материалы, обладающие заданным набором механических, химических свойств, оптических, магнитных и других характеристик, чтобы удовлетворить всевозрастающие потребности потребления человеческой цивилизации. Требования к тонкому дифференцированию свойств для точного решения поставленных задач предъявляются, естественно, и к продуктам полимерной химии. Полимеры давно и прочно заняли своё место среди конструкционных материалов, за прошедшие несколько десятков лет их доля в этой нише неуклонно нарастает. Полимеры применяются не только в строительстве, но и в таких высокотехнологичных отраслях человеческой деятельности, как создание хирургических имплантов. Весьма перспективным направлением является также создание на базе полимеров разнообразных функциональных материалов, например, обладающих заданными и, желательно, контролируемыми свойствами проводимости, управляемыми магнитными характеристиками и т.п. Кроме того, в последнее время всё большее внимание уделяется аспектам, связанным с тем, что будет с полимерными материалами после окончания их срока использования. Иными словами, продукты из полимеров либо должны быть полностью приспособленными к вторичной переработке и использованию, либо должны целиком разлагаться в условиях окружающей среды, не нанося ущерба живой природе.

Абсолютно очевидно, что характеристики будущего полимера закладываются в процессе его синтеза. Чем более прецизионно контролируется процесс полимеризации, тем более тонко можно настроить свойства будущего полимерного материала. В значительной степени эффективность управления процессом полимеризации зависит от правильного выбора системы, контролирующей построение полимерной цепи. Именно поэтому область исследований, направленных на поиск всё

новых и новых инициирующих и ведущих цепь систем для радикальной полимеризации в обозримой перспективе не потеряет своей актуальности.

В контексте вышесказанного концепция обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации имеет очевидные перспективы с точки зрения создания новых полимерных материалов с заданными свойствами, поскольку обладает значительным потенциалом для контроля состава и строения образующегося полимера непосредственно в процессе синтеза.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите А. Б. Алъевой, следует признать актуальной.

Диссертационная работа А. Б. Алъевой написана по традиционному плану, она изложена на 183 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, а также списка цитируемой литературы (188 наименований). Диссертация включает 17 таблиц и 42 рисунка.

В *введении* приведены убедительные формулировки актуальности темы исследования, целей, основных задач, новизны и практической значимости диссертационной работы. Приводятся данные об объектах и методах исследований.

В *главе I* (литературный обзор) автор основательно, грамотно и подробно приводит и анализирует литературные данные об особенностях процессов обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, уделяя внимание классификации и практическому применению данного типа процессов. Наиболее подробно освещены процессы обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации с участием нитроксильных радикалов.

В *главе II* (экспериментальная часть) автор тщательно и скрупулённо описывает основные свойства исходных веществ и особенности проведения экспериментов. Представлены методики анализа синтезированных полимеров и динитронов.

Глава III посвящена исследованию особенностей полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии динитронов. Данные системы изучены автором как при получении гомополимеров, так и в процессах сополимеризации с рядом виниловых мономеров. Подробно изучено влияние строения динитронов на свойства получающихся полимеров. С целью выявления влияния температуры на процесс полимеризации с участием динитронов автором проведён подробный анализ продуктов, полученных в интервале 70-130°C. Поскольку полученные автором полимеры имеют в своём составе аллоксиаминную функцию, они могут быть использованы в

процессах пост-полимеризации. Диссертант в работе описывает получение различных блок-сополимеров из высокомолекулярных алcoxсиаминов. Для полученных в процессе выполнения работы полимеров изучены их строение, основные физико-химические характеристики, а также исследована термическая стабильность.

Следует отметить, что диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и практическом уровне, диссертант в процессе постановки задач и осуществления практической работы показала глубокое понимание сущности проблемы и применила систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- Выявлены кинетические закономерности и определены молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии динитронов в условиях гомополимеризации стирола и метилметакрилата, а также сополимеризации метилметакрилата в присутствии малого количества второго сомономера (стирола или акрилонитрила).
- Разработаны методики реинициирования гомополимеризации и блок-сополимеризации с участием высокомолекулярных алcoxсиаминов на базе динитронов.
- Произведён систематический анализ теплофизических свойств, конформационных и гидродинамических характеристик макромолекул, полученных с участием динитронов глиоксалевого ряда.
- Найдены способы модификации высокомолекулярных алcoxсиаминов, позволяющие увеличить их термостабильность.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания полимерных продуктов, востребованных при создании различных конструкционных материалов. Кроме того, проведённая работа вносит существенный вклад в понимание процессов, происходящих в условиях обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, что позволяет расширить диапазон регулировки свойств получаемых материалов.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение материалов диссертационной работы.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. При перечислении решаемых в ходе выполнения

диссертационной работы задач автор допускает неоднозначную формулировку: «**Провести модернизацию способов модификации высокомолекулярных алcoxсиаминов...**». Словами русского языка в числе прочих значений для слов «модернизация» и «модификация» выдают одинаковые трактовки: «преобразование» и «изменение». Поэтому не совсем понятно как можно модернизировать способы модификации. Возможно, вместо слова «модернизация» уместно было бы использовать слово «усовершенствование» или что-то подобное. Кроме того, пассаж с «модернизацией способов модификации» встречается также и в формулировке положений, выносимых на защиту диссертационной работы.

2. В схеме 26 на стр. 50 (литературный обзор) применены странные аббревиатуры для обозначения структур звездообразных полимеров, сочетающие в себе кириллические и латинские буквы. При этом для читателя остаётся загадкой расшифровка этих аббревиатур. В самом общем случае в силу совпадения начертаний некоторых латинских и кириллических символов автору следовало бы избегать подобных обозначений.

3. В работе присутствует некоторая небрежность в оформлении графических материалов. Для рис. 13 (стр. 98) отсутствуют обозначения для нанесённых на график данных. На рис. 23 (стр. 110) цифры 2-4 должны соответствовать образцам с добавкой 0.8% МДН, что никак не отмечено в подписях к рисунку.

4. Какие основания у диссертанта имеются для отнесения сигналов фенильного кольца в спектре ЯМР на рис. 19 (стр. 105)? Там объединены в одну группу сигналы от мета- и пара-протонов (обозначение «ё»), в другую группу, проявляющуюся в области более сильных полей, собраны сигналы от орто-протонов (обозначение «е»). Те же вопросы есть к спектрам ЯМР, приведённым на рис. 28 (стр. 120), рис. 29 (стр. 121), рис. 36 (стр. 141).

5. Автор в нескольких местах в диссертации (стр. 71, 84, 128) ссылается на работу D. Rehorek, E.G. Janzen // J. für Praktische Chemie. – 1985. – V.327. – №6. – P.968–982. (158 в списке литературы), упоминая, что «нитроксильные радикалы на основе БДН неустойчивы под воздействием УФ излучения и высокой температуры и распадаются с образованием МНП и трет.бутилвинилнитроксилов». При этом, обсуждается влияние образующегося МНП на реакционную систему. На самом деле, в упомянутой публикации методом ЭПР установлено лишь образование трет.бутилвинилнитроксильного радикала, в то время как формирование МНП только предполагается. Об присутствии МНП в реакционной смеси мог бы свидетельствовать характерный сигнал ЭПР от ди-трет-бутил-нитроксила, образующегося при фотолизе МНП, но в указанной статье о нём не

упоминается. Поэтому, говорить о влиянии МНП на реакционную систему не очень обоснованно. Возможно, процессы с его участием можно было бы зафиксировать при помощи спектроскопии ЭПР, но этого сделано не было.

6. Проводилась ли автором оценка констант диссоциации алcoxсиаминов, сформированных при взаимодействии с различными концевыми группами в сополимерах? Возможно, что проведённая при помощи квантово-химических расчётов такая оценка дала бы ключ к пониманию структуры образующегося сополимера и к механизмам оказания влияния на кинетику сополимеризации.

7. В числе своих достижений, в том числе упомянутых в выводах диссертации, автор называет повышение термостабильности полимеров, полученных в результате модификации высокомолекулярных алcoxсиаминов в присутствии передатчиков цепи. Согласно данным, приведённым в диссертации на стр. 143, максимальная скорость разложения немодифицированного полистирола наблюдается при 391К, в то время как для модифицированных образцов это значение смещается к 396-397К. Можно ли считать это заслуживающим внимания увеличением термической стабильности полимера?

8. В целом следует отметить корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации. Однако, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток или стилистически неудачных выражений. Вот неполный список: а) стр. 22, 2^й абз: «освящены в ряде обзорных статей» - термин «освящение» относится к религиозным практикам, здесь бы больше подошло «освещение»; б) стр. 32, последний абзац: «алcoxсиамин... при облучении квантом света... распадается»: как можно облучать квантом света? в) стр. 65, последний абзац, и стр. 66, 2^й абзац – вместо «длинной волны» должно быть «длиной волны». г) опечатки: «дитиэфирной» на стр. 25, «функционаризированного» на стр. 51, и др.

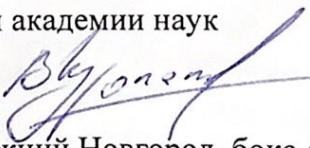
Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 6 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 12 Российских и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблем химии

высокомолекулярных соединений и органической химии, имеющих важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны новые эффективные методы создания полимерных материалов с использованием концепции обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, а также объяснены механизмы протекающих при этом процессов, что позволяет контролировать свойства получаемых материалов.

Выполненное А. Б. Алтыевой исследование соответствует пунктам 1-3 паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и пунктам 1, 3 паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки). Считаю, что диссертация А.Б.Алтыевой «Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Алтыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.03 - органическая химия
и доп. специальность 02.00.08 - химия элементоорганических соединений)
ведущий научный сотрудник лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами
Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

 Куропатов Вячеслав Александрович

603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН),
Электронная почта: viach@iomc.ras.ru

Подпись В.А. Куропатова заверяю,
Учёный секретарь ИМХ РАН, к.х.н.
18 мая 2022 г.

К.Г. Шальнова

