

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 8 июня 2022 г. № 19

О присуждении Алыевой Алисе Биняминовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров», в виде рукописи, по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, 1.4.3. – органическая химия (химические науки) принята к защите 25 марта 2022 г. (протокол заседания № 11) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Минобрнауки РФ №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г., №86/нк от 26.01.2022 г.

Соискатель Алыева Алиса Биняминовна, 1993 года рождения, в 2016 году окончила химический факультет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по направленности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки) в 2016-2020 гг. и сдала кандидатские экзамены по истории и философии науки, английскому языку, высокомолекулярным соединениям, органической химии (2017-2022). На момент защиты диссертации Алыева А.Б. не трудоустроена, находится в отпуске по уходу за ребенком.

Диссертация выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научные руководители:

д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН Гришин Дмитрий Федорович, заведующий кафедрой химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ФГАОУ «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;

д.х.н., доцент, Колякина Елена Валерьевна, доцент кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ФГАОУ «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;

Официальные оппоненты:

Куропатов Вячеслав Александрович – доктор химических наук, ведущий

научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»;

Сивохин Алексей Павлович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», в своем положительном отзыве, подписанном Ивановым Иваном Владимировичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории «Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред» и утвержденном директором института, доктором химических наук Якиманским Александром Вадимовичем, указала, что **по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения** диссертационная работа Алыевой А.Б.: «Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров», **полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. 30.07.2017 г.) в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор Алыева Алиса Биняминовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, 1.4.3. – органическая химия (химические науки). При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. В работе указано, что «в случае использования МДН и БДН с увеличением их концентрации снижается предельная степень превращения

мономера в полимер и при 3 мол. % конверсия СТ составляет лишь порядка 50%» (стр. 74). Следовало бы обсудить возможные причины такой остановки роста цепи. Бимолекулярный обрыв с образованием «мертвых» цепей в качестве этой причины маловероятен, поскольку автор показал, что полученные полимеры способны к пост-полимеризации. Может ли эта причина быть связана с нахождением алкоксиаминовой связи внутри клубка, создающего трудности как для диссоциации этой связи вследствие «эффекта клетки», так и для диффузии мономера внутрь клубка?

2. На рис. 2 автор приводит зависимость M_n от конверсии для образцов ПС, полученных при 90°C в присутствии 1 мол.% ДАК и различных динитронов. При этом, если на эти графики добавить начало координат в качестве экспериментальной точки (молекулярная масса равна нулю при нулевой конверсии), то данные для ПС, полученного в присутствии МДН (кривые 1) при его концентрации 1.5 мол.% (рис. 2б) и 3 мол.% (рис. 2в) практически идеально ложатся на прямые, идущие из начала координат, как должно быть для идеально контролируемой полимеризации. Между тем, именно для полимеризации в присутствии МДН отмечены самые высокие коэффициенты полидисперсности (рис. 3). Следовало бы дать предположительное объяснение именно сочетанию этих двух фактов, а не просто высокой полидисперсности, которую автор объясняет «параллельно протекающими в системе несколькими процессами» (стр. 76). Например, может ли при постоянном числе цепей, отражаемой линейностью зависимости среднечисленной молекулярной массы от конверсии, нарушаться необходимое условие узкодисперсности цепей, связанное с одинаковыми временем нахождения в активной форме и доступностью всех активных центров роста на протяжении всего процесса, вследствие нахождения этих активных центров внутри цепи в глубине полимерных клубков, все более ограничивающих доступность активных центров по мере роста размеров клубков?

3. В автореферате автор отмечает, что «введение в систему передатчиков цепи и ингибиторов приводит к снижению значений ММ

независимо от структуры используемого ДН (табл. 5)» (стр. 17). Такие же данные приведены и в тексте диссертации (табл. 11-13). Между тем, вывод о том, что нитроксильный фрагмент находится внутри полимерной цепи, автор явно относит в автореферате только к полимерам, синтезированным в присутствии БДН (стр. 17), а в диссертации – только к полимерам, полученным в присутствии МДН и БДН (стр. 141).

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 6 статей в рецензируемых научных изданиях. Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на международных и всероссийских научных конференциях. В диссертации Алыевой А.Б. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kolyakina E.V., **Alieva A.B.**, Grishin D.F. The peculiarities of polymerization of styrene in the presence of high-molecular alkoxyamines synthesized in situ on the basis of nitrones of different structures // *Applied Solid State Chemistry*. – 2018. – V.2. – № 2. – P. 29–45 (научная статья, объем 1 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Алыева А.Б. синтезировала высокомолекулярные алкоксиамины и провела пост-полимеризацию с их участием, исследовала молекулярно-массовые закономерности полученных образцов полистирола. Участвовала в обсуждении и интерпретации результатов и написании текста статьи.
2. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Сазонова Е.В., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2019. – № 8. – С. 1585–1598 (научная статья, объем 0.88 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Алыева А.Б. синтезировала высокомолекулярные алкоксиамины и провела пост-полимеризацию с участием низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов, исследовала молекулярно-массовые закономерности полученных образцов полистирола. Участвовала в обсуждении и интерпрета-

ции результатов и написании текста статьи.

3. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Сазонова Е.В., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Радикальная полимеризация стирола в присутствии динитронов различного строения // Высокомолекулярные соединения. – 2020. – Т.62В. – № 4. – С.253-268 (научная статья, объем 1 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Алыева А.Б. исследовала особенности полимеризации стирола с участием α -динитронов, провела пост-полимеризацию в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, исследовала молекулярно- массовые закономерности полученных образцов полистирола, выявила оптимальные условия синтеза полистирола. Изучила гидродинамические и конформационные свойства полученных образцов полистирола. Участвовала в обсуждении и интерпретации результатов и написании текста статьи.

4. Колякина Е.В., Шоипова Ф.Х., **Алыева А.Б.**, Гришин Д.Ф. Особенности реакций сочетания полистирола в присутствии α -динитронов на основе глиоксаля // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – № 9. – С.1736–1745 (научная статья, объем 0.63 п. л.). Авторский вклад состоит в подготовке и проведении синтеза полимеров стирола методом контролируемого синтеза, обработке и анализе полученных результатов, а также в написании и оформлении статьи.

5. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Структурные и гидродинамические характеристики полистирола, синтезированного в присутствии сопряженных динитронов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – № 10. – С. 1997–2013 (научная статья, объем 1 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Алыева А.Б. синтезировала и модифицировала высокомолекулярные алкоксиамины на основе динитронов, обработала и интерпретировала результаты исследования динамическим и статическим методами светорассеяния. Участвовала в написании текста статьи.

6. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В., Стахи С.А., Сологубов С.С., Маркин А.В., Гришин Д.Ф. Синтез и исследование теплофизических свойств полистиролов,

полученных в присутствии сопряженных α -динитронов на основе глиоксаля // Доклады Академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т.501. – № 1. – С.5–13 (научная статья, объем 0.56 п. л.). Авторский вклад состоит в проведение синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов методом контролируемого синтеза по механизму обратимого ингибирования. Автор обработал и проанализировал полученные результаты ТГА и ДСК. Участвовала в написании текста статьи.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 - органическая химия и доп. специальность 02.00.08 - химия элементоорганических соединений) **Куропатова Вячеслава Александровича**, ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ФГУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация Алыевой Алисы Биняминовны «Сопряженные динитроны глиоксалевого ряда как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (пункты 9-14), а ее автор Алыева Алиса Биняминовна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, 1.4.3. – органическая химия (химические науки). Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, однако имеются замечания:

1. При перечислении решаемых в ходе выполнения диссертационной работы задач автор допускает неоднозначную формулировку: «Провести модернизацию способов модификации высокомолекулярных алкоксиаминов...». Словари 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.

2. В схеме 26 на стр. 50 (литературный обзор) применены странные аббревиатуры для обозначения структур звездообразных полимеров, сочетающие в себе кириллические и латинские литеры. 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.бутилвинилнитроксидов». 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. О присутствии МНП в реакционной смеси

мог бы свидетельствовать характерный сигнал ЭПР от ди-трет-бутилнитроксила, 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 алкоксиаминов, 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 алкоксиаминов 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: 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: «алкоксиамин... 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, «функционалиризованного» 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-ти рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 9-ти Российских и международных конференций.

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), доцента **Сивохина Алексея Павловича**, кандидата химических наук, доцента кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по основным критериям (цельность и законченность работы, ее значение для научного направления, актуальность, уровень достигнутых научных и практических результатов, обоснованность научных положений и выводов) исследование соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), а его автор, Алыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

В отзыве имеются замечания:

1. Поскольку тема диссертации связана с синтезом и исследованием действия новых регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров, то хотелось бы видеть данные об их испытаниях на более широком круге объектов, чем стирол и метилметакрилат, пусть и не столь подробные.

2. Как правильно отмечено во введении, одной из основных проблем применения методов псевдоживой радикальной полимеризации в

промышленных масштабах является очень высокая стоимость регуляторов. Как следует из раздела «Экспериментальная часть», исходя из методики получения исследуемых динитронов, себестоимость их должна быть приемлемой. Хорошим свидетельством практической применимости проведенных исследований могла бы стать ориентировочная оценка стоимости их получения и сравнение ее с существующими аналогами.

3. Стр.152: Вопрос относительно данных по радиусам инерции макромолекул. Вообще считается, что методом статического рассеяния света, с приемлемой точностью радиус инерции можно определить для частиц размером начиная с величины $\sim\lambda/20$. Т.е. в условиях проводимого эксперимента ($\lambda=660$ нм), минимально определяемый радиус инерции должен быть примерно 15-16 нм. Частицы, размером ниже этого значения не должны иметь выраженной угловой зависимости интенсивности рассеянного света. В то время как в таблице 16 на стр. 152 приводятся значения в диапазоне 6-10 нм. Необходимо пояснить, каким образом были определены эти значения, поскольку они используются в работе для доказательства образования трех- и четырехлучевых полимеров.

4. На стр. 143 приводятся данные о влиянии условий модификации полистиролов на теплофизические свойства продуктов. В таблице 14 сравниваются фактически темпы деструкции образцов, существенно отличающихся по молекулярной массе, что само по себе является не вполне корректным, поскольку хорошо известно, что степень деструкции сильно зависит от молекулярной массы полимера. Во-вторых, не совсем понятен основной посыл этого сравнения, т.к. в результате модификации теряется звездообразное строение макромолекулы, и молекулярная масса сильно снижается. При этом не обсуждается, какое влияние оказывает концевая группа на последующую потерю массы полимером. В-третьих, для наглядного сравнения явно не хватает образцов близкой молекулярной массы, полученных методами классической радикальной полимеризации, т.е. не содержащих термически лабильных групп.

5. Стр. 71, предлагаемая схема 34, объясняющая причины увеличения полидисперсности полистиролов с повышением температуры при полимеризации в присутствии БДН ничем не подкреплена.

6. На стр. 107 (2 абзац) указано, что сополимеры стирола и ММА обогащены звеньями ММА, фактически наблюдается обратная картина.

7. Некорректный микровывод при сравнении ММР сополимеров на основе БДН и ФДН на стр. 79 (рис. 5 и 6): «в отличие от динитронов, содержащих алкильные заместители в своем составе, ММР ПС, полученного в присутствии ФДН, унимодальное». Согласно рисункам 5 и 6 – унимодальное ММР наблюдается в обоих случаях.

В целом указанные замечания не затрагивают существа и значимости полученных результатов, а в ряде случаев носят рекомендательный характер. Поставленная автором цель достигнута. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В диссертации подробно описаны и интерпретированы новые данные, имеющие научную новизну и неплохие практические перспективы. Результаты имеют существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в области контролируемой радикальной полимеризации.

На автореферат поступило 4 отзыва.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), профессора **Кижняева Валерия Николаевича**, профессора кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов Иркутского государственного университета. Отзыв на автореферат положительный. Автором отзыва отмечается, что автореферат хорошо написан, логично структурирован. Принципиальных замечаний нет, высказано пожелание: «Было бы желательно перед обсуждением результатов использования ДН привести схему «работы» данных соединений в качестве регуляторов стадии формирования полимерной цепи». В целом работа Алыевой А.Б. по своей актуальности, значимости для

фундаментальной и прикладной науки, по экспериментальному и теоретическому объёму проведенных исследований, выполненных на самом высоком научном уровне, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» №842 от 24.09.2013, а ее автор, Алыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения; 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

2) Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения) **Заремского Михаила Юрьевича**, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией полимеризационных процессов химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова». Отзыв на автореферат положительный.

По автореферату у автора отзыва возникли следующие вопросы:

1. Не однократно упоминается различная акцептирующая способность динитронов. Это литературные данные или общие соображения?

2. Почему на схеме 2 гидроксилламин только 3-лучевой?

3. С чем связана неодинаковость ММ продуктов деструкции ВАА при использовании различных ингибиторов (табл.5)? С неполнотой превращения?

В целом, по высокому экспериментальному уровню исследования, объему, актуальности и значимости полученных результатов данная диссертация, безусловно, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в "Положении о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9- 14), а её автор, Алыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 . – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

3) Отзыв кандидата химических наук (02.00.03. – Органическая химия) **Мусихиной Александры Александровны**, доцента кафедры органической и

биомолекулярной химии химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». Отзыв на автореферат положительный, содержит вопросы:

1. Как были получены основные составляющие процесса α -динитроны глиоксалевого ряда?
2. Возможно ли применение ЯМР спектроскопии для идентификации строения полученных полимеров?
3. Какова прикладная ценность данной работы? В каких областях возможно применение полученных гомо- и сополимеров?

По мнению автора отзыва, представленная работа является завершенным научным исследованием, по актуальности, научной новизне, практической ценности полученных результатов соответствует требованиям Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3. – «Органическая химия» (химические науки).

4) Отзыв кандидата физико-математических наук (01.04.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экспериментальных состояний вещества) **Пархоменко Дмитрия Александровича**, старшего научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук». Отзыв на автореферат положительный. Имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Согласно ИЮПАК величину δ следует называть дисперсностью, а не полидисперсностью.

2. Автор объясняет более низкую акцептирующую способность ФДН среди исследованных динитронов, в том числе, стерической затрудненностью, создаваемой фенильными заместителями. Однако структуры БДН является более стерически затрудненной по сравнению со структурой ФДН, при этом акцептирующая способность БДН, по данным автора выше.

3. Как показано на рисунке 1, полимеризация стирола в присутствии МДМ и БДН проходит с сопоставимыми скоростями, однако зависимости молекулярной массы получаемого полимера от конверсии существенно различаются. С чем автор связывает несущественное изменение молекулярной массы полимера, получаемого в присутствии БДН при увеличении конверсии мономера от 10 до 40 %?

4. На рисунке 3в представлены зависимости индекса дисперсности получаемых полимеров от конверсии мономера. Для случая полимеризации стирола в массе мономера в присутствии МДН наблюдается резкое уменьшение индекса дисперсности после конверсии 70 %. Автор утверждает, что этот факт свидетельствует о реализации механизма обратимого ингибирования. Однако, для полимеризации по механизму обратимого ингибирования характерно резкое снижение индекса дисперсности на малых конверсиях, за которым следует главное снижение до конверсий 80-90%, после чего наблюдается резкий рост дисперсности в виду увеличивающегося вклада реакции квадратичного обрыва радикалов полимерных цепей.

5. В таблице 1 неверно вычислены значения $M_{n, \text{теор}}$ – не учтены значения молекулярной массы исходных макроалкоксиаминов.

6. Автором был использован продукт сополимеризации ПММА-со-ПС в качестве макроинициатора полимеризации стирола и акрилонитрила. Согласно таблице 3, прирост молекулярной массы в случае полимеризации стирола соответствует конверсии мономера, в случае же полимеризации акрилонитрила прирост молекулярной массы примерно в 2 раза ниже ожидаемой исходя из конверсии мономера. Как автор интерпретирует данный экспериментальный факт?

7. В разделе «Исследование строения и термической стабильности полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α -динитронов» автор приводит очень наглядную Схему 2, однако, к сожалению, в дальнейшем тексте никак эту схему не использует, хотя отсылки к данной схеме существенно облегчили бы понимание материала читателем.

8. Очевидно, что при использовании 3-х кратного избытка динитрона по отношению к инициатору в процессе полимеризации преимущественно получается полимер линейной структуры. К такому же выводу приходит автор по результатам MALDI-TOF анализа. При этом, как указывает автор, данный метод не позволяет определить локализацию нитроксильной группы в полимерной цепи. Для исследования локализации нитроксильной группы автор приводит эксперименты по «модификации» полимерных цепей, однако данные эксперименты проводятся на образцах полимеров, синтезированных в других условиях, а именно в условиях двукратного недостатка динитрона по отношению к инициатору, что подразумевает преимущественное образования звездообразных полимерных цепей. Использование полимерных цепей разной топологии в экспериментах, которые по своей сути должны дополнять друг друга, выглядит нелогичным.

9. В части экспериментов по «модификации» полимерных цепей использовались растворители с температурой кипения существенно ниже температур, при которых эти эксперименты проводились. Чем обуславливался выбор растворителей? Была ли возможность провести все эксперименты с использованием одного растворителя?

10. Как автор может объяснить существенно различающиеся изменения в параметрах молекулярно-массового распределения полимера при его модификации в присутствии разных соединений (ДАК, CBr_4 , O_2 , нитроксильный радикал)?

11. Автор утверждает: «предложенный метод модификации ВАА позволяет повысить термическую стабильность синтезированных полимеров за счет замены лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода соответственно. Энергия связи C-ON в алкоксиамине составляет ~127 кДж/моль, а для связей C-Br и C-H равна 293 и 35 кДж/моль соответственно». Энергия связи ~127 кДж/моль подразумевает, что термоллиз данной связи в условиях технического анализа полностью происходит на температурах около 200°C, при этом термическая деструкция исходного ВАА начинается в районе

330°C. Каким образом, по мнению автора, термолиз лабильной связи C-ON сказывается на термической стабильности полимера?

Приведенные замечания, по мнению автора отзыва, нисколько не умаляют актуальности и значимости полученных результатов. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. - Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующих отраслях науки, а именно в области высокомолекулярных соединений и органической химии, обосновывался их публикационной активностью в данных областях и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методы синтеза алкоксиаминов на базе α -динитронов глиоксалевого ряда (N,N – диметилглиоксальдинитрон, N,N – ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон, N,N – дифенилглиоксальдинитрон) и доказано их строение;

предложены методы контролируемого синтеза гомо и сополимеров в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов на основе α -динитронов, а также одностадийный конвергентный метод синтеза разветвленных макромолекулярных структур с использованием акцепторов активных радикалов, выполняющих функции связующего ядра;

доказана возможность формирования звездообразных макромолекул (трех- и четырехлучевых структур) в присутствии динитронов глиоксалевого ряда.

Новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказана возможность использования нитроксильных радикалов,

полученных на основе α -динитронов, для проведения полимеризации метилметакрилата в условиях обратимой дезактивации при введении в систему небольших количеств стирола или акрилонитрила.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс физико-химических методов анализа, включая ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, статическое и динамическое светорассеяние, а также МАЛДИ спектрометрию, что позволило определить состав и строение полученных высокомолекулярных алкоксиаминов.

Изложены методики синтеза алкоксиаминов на основе динитронов, а также разветвленных макромолекулярных структур на их основе.

Раскрыто влияние концентрации и температурных условий на контролируемую радикальную полимеризацию стирола в присутствии динитронов глиоксалевого ряда.

Изучены закономерности сополимеризации стирола и метилметакрилата с участием динитронов глиоксалевого ряда, а также особенности формирования пост- и блок-сополимеров и разветвлённых (звездообразных) макромолекул.

Проведено усовершенствование существующих способов синтеза, а также модификации и термолиза высокомолекулярных алкоксиаминов, направленных на установление их строения и повышение эффективности регулирующего влияния на процесс полимеризации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны новые методы обратимой дезактивации цепи для синтеза гомо- и сополимеров, а также блок-сополимеров на основе виниловых мономеров с использованием α -динитронов как источников нитроксильных радикалов;

определены перспективы практического применения динитронов глиоксалевого ряда как связующего ядра для синтеза разветвленных полимеров конвергентным методом;

создана система практических рекомендаций для проведения пост- и блок-сополимеризации с участием алкоксиаминов на базе α -динитронов и синтеза разветвлённых (звездообразных) полимеров на основе полистирола;

представлены сведения о структурных, теплофизических, гидродинамических и конформационных характеристиках высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных в условиях обратимого ингибирования на основе динитронов глиоксалевого ряда.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЯМР-спектрометр Agilent DD2 400, ИК-спектрометр Infracum FT-801, времяпролетный масс-спектрометр «Bruker Microflex LT», дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix, термомикровесы TG209F1, спектрометр динамического светорассеяния «NanoBrook Omni» («Brookhaven Instruments», США) и спектрометр статического светорассеяния BI-MwA molecular Weight Analyzer («Brookhaven Instruments», США).

Теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных и расчетных данных и согласуется с общими принципами химии высокомолекулярных соединений и органической химии.

Идея базируется на анализе литературных сведений, а также экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени на химическом факультете Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского в области контролируемой радикальной полимеризации.

Использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о методах обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации с участием стабильных радикалов и способах синтеза разветвлённых (звездообразных) полимеров.

Установлено, что результаты, полученные автором при изучении полимеризации виниловых мономеров в условиях обратимой дезактивации

цепи с участием нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ* на базе динитронов глиоксалевого ряда, способствуют развитию теоретических основ синтетической химии высокомолекулярных соединений, а также органической химии азотсодержащих соединений, включая нитроны, алкоксиамины и нитроксильные радикалы.

Использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы Scopus, Web of Science и SciFinder.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, проведении экспериментов, получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научными руководителями и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии высокомолекулярных соединений и органического синтеза.

Диссертационная работа Алыевой Алисы Биняминовны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важных научных задач, связанных с разработкой новых методов синтеза алкоксиаминов на базе динитронов глиоксалевого ряда и усовершенствования процессов их модификации и термолиза (пункты 1 и 3 паспорта специальности 1.4.3. – органическая химия), а также изучением закономерностей контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров, включая направленный синтез постполимеров, блок-сополимеров и звездообразных структур, с участием высокомолекулярных алкоксиаминов (пункты 1-3 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения),

а ее автор, Алыева Алиса Биняминовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – Органическая химия.

На заседании 8 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Алыевой Алисе Биняминовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки) и 8 докторов наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки), участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали: за - 18, против – 0, воздержавшихся - 0.

Председатель
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Гущин Алексей Владимирович

8 июня 2022 г.