

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Жиганшиной Эльнары Ринатовны «Фотоиницирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α,α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – органическая химия.

В настоящее время использование фотохимических процессов в химии высокомолекулярных соединений обусловлено рядом преимуществ, среди которых возможность проведения высокоэнергетических процессов при температуре окружающей среды и в отсутствии растворителя, временной контроль протекания реакций, а также возможность пространственного контроля за прохождением реакции. Один из наиболее значимых фотохимических процессов - это свободно радикальная фотополимеризация олигоэфир(мет)акрилатов. В основе метода фотополимеризации лежит использование фотоактивных соединений – фотоинициаторов или фотоиницирующих систем, способных генерировать активные частицы, которые, взаимодействуя с мономерами или олигомерами, инициируют процесс полимеризации. Данный метод широко используется в аддитивных технологиях и, в частности, в стереолитографии. В зависимости от поставленных перед исследователем задач, связанных, например, с переходом к системам, чувствительным в видимом диапазоне спектра, или увеличением разрешения полученных полимерных структур, используют методы одно- или двухфотонной фотополимеризации. В стереолитографическом синтезе одновременное поглощение двух фотонов в отличие от процесса однофотонного поглощения, где облучение композиции производится параллельным световым потоком, возможно при использовании экстремально больших интенсивностей излучения, которое достигается лишь в зоне перетяжки сфокусированного лазерного излучения. Следовательно, минимальный диаметр луча инициирующего лазера в обоих случаях различный. Данный факт определяет разрешение и размер структур, полученных методами одно- или двухфотонной стереолитографии. Важную роль в точном построении 3D-моделей играет фотоинициатор, поскольку от него зависит не только светочувствительность (реакционноспособность) фотокомпозиции, но и выбор метода стереолитографического синтеза. В связи с этим поиск новых эффективных фотоинициаторов является **актуальной задачей**. Автором диссертации разработаны методы синтеза новых полифункциональных фотоинициаторов (содержащих дополнительную хромофорную или полимеризационноспособную группу) на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и исследована фотоиницируемая ими полимеризация олигоэфир(мет)акрилатов, а также применение данных фотокомпозиций в стереолитографическом синтезе 3D-объектов методами одно- и двухфотонной полимеризации.

Диссертация Э.Р. Жиганшиной включает в себя 3 главы – литературный обзор, экспериментальная часть и главу, посвященную описанию результатов и их обсуждению. Литературный обзор систематизирован и охватывает множество направлений, относящихся к проблематике данного исследования. Список цитируемых работ включает в себя 181 ссылку. Текст диссертации проиллюстрирован 53 рисунками, содержит 22 таблицы и 38 схем. В экспериментальной части описаны основные методы исследования, методики синтеза новых полифункциональных *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и результаты их анализа.

Глава **результаты и их обсуждение** состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен полифункциональным однофотонным фотоинициаторам *o*-бензохинонового ряда и исследованию их активности в реакциях фотовосстановления и фотоиницирования радикальной полимеризации диметакрилата ОКМ-2. Синтезированные 6-замещенные *o*-бензохиноны, производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-

бензохинона, содержат дополнительные хромофорные или (мет)акрилатные группы. Спектральные и электрохимические характеристики полученных хинонов не отличаются от синтезированных ранее производных, зарекомендовавших себя как эффективные фотоинициаторы радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов. Отличительной особенностью новых *o*-бензохинонов является возможность проведения процесса фотополимеризации с близкой эффективностью как в инертной атмосфере, так и на воздухе, что важно при стереолитографическом синтезе полимерных 3D-объектов. Это было продемонстрировано при исследовании кинетики реакций фотовосстановления и фотополимеризации. Автор объясняет данное явление частичным экранированием хинонового фрагмента объёмным заместителем в функционализированном хиноне, препятствующем образованию комплекса столкновения возбужденной молекулы инициатора с молекулой кислорода. Помимо индифферентности к ингибирующему влиянию кислорода воздуха, полифункциональные *o*-бензохиноны также устойчивы к действию таких нуклеофилов, как спирты, что важно при использовании различных добавок в композициях. Была показана стабильность спектральных характеристик фотокомпозиций (в том числе не содержащих спирты) на основе новых хинонов в темноте в течение нескольких дней. В условиях масочного стереолитографического синтеза 3D-объектов показано, что фотокомпозиция, содержащая бис-*o*-бензохинон с гександиольным мостиком между хиноидными фрагментами, более светочувствительная, стабильная и позволяет создавать модели с меньшими отклонениями от заданной геометрии математической модели, что является наглядной демонстрацией преимуществ композиций с полифункциональным фотоинициатором, в частности, бис-*o*-бензохинонами, по сравнению с композициями на основе монохинонов – 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны.

Во втором разделе автором рассмотрены двухфотонные полифункциональные фотоинициаторы на основе α,α -бис(арилиден)циклопентанона и исследована их активность в одно- и двухфотонной фотополимеризации. Была синтезирована серия из двух несимметричных диметакрилатов α,α -бис(арилиден)циклопентанона и одного симметричного тетраметакрилата. Подобно бис-*o*-бензохинонам и хинон(мет)акрилатам, дополнительная периферийная функционализация структуры α,α -бис(арилиден)циклопентанона не приводит к существенным изменениям спектральных и фотофизических характеристик полученных красителей. При этом наличие метакрилатных групп в структуре фотоинициаторов оказывает влияние на кинетику их фотопревращений, экранируя доступ к донорной NMe_2 -группе. Данный факт подтверждают значения эффективных констант скорости фотопревращений, вычисленных из зависимости $1/C-t$ (реакция 2-го порядка). Интересно, что в условиях одно- и двухфотонной фотополимеризации триакрилата ПЭТА диметакрилаты и, особенно, тетраметакрилат α,α -бис(арилиден)циклопентанона обладают лучшей по сравнению с известным фотоинициатором – тетраметильным производным (MBAC в тексте диссертации) – эффективностью инициирования. Это проявляется в повышении скорости в случае однофотонного процесса и снижения порогового значения мощности лазерного излучения в случае двухфотонной полимеризации. Несомненным достоинством работы являются изготовленные методом DLW-фотолитографии микроструктуры сложной архитектуры из фотокомпозиции на основе тетраметакрилата α,α -бис(арилиден)циклопентанона и получение модельных структур «рельсы-шпалы» с устойчивым минимальным размером линейного элемента 70 нм. Кроме того, было показано отсутствие миграции фотоинициатора тетраметакрилата α,α -бис(арилиден)циклопентанона из его полимера, что делает последний биосовместимым.

Научная новизна. Оптимизированы условия проведения реакции получения новых 6-замещенных пирокатехинов из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехина (реакция трансэтерификации). Синтезированы новые эффективные однофотонные полифункциональные фотоинициаторы – бис-*o*-бензохиноны и *o*-хинон(мет)акрилаты,

производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Фотоиницирование полимеризации в присутствии новых *о*-бензохинонов протекает с близкой эффективностью независимо от условий проведения процесса. Синтезированы новые высокоэффективные метакрилатсодержащие инициаторы на основе красителей ряда α, α -бис(арилиден)циклопентанона и показана их высокая эффективность фотоиницирования одно- и двухфотонной полимеризации по сравнению с нематакрилированным аналогом. На примере фотокомпозиции на основе тетраметакрилата α, α -бис(арилиден)циклопентанона продемонстрировано получение полимерных объектов методом DLW-фотолитографии с рекордными размерами линейного элемента 70 нм без использования фотоуправляемого ингибирования.

Теоретическая и практическая значимость исследований. Результаты диссертационного исследования Жиганшиной Э.Р. вносят важный вклад в развитие химии фотоинициаторов для процессов свободно-радикальной полимеризации, а также химии лигандов координационной и супрамолекулярной химии, а также позволят разработать фотополимеризующиеся композиции для стереолитографического синтеза 3D-объектов методами одно- и двухфотонной фотополимеризации.

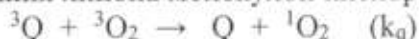
Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физических методов исследования: ЯМР, УФ-спектроскопии поглощения и испускания, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, Z-сканирования, цикловольтамперометрии, термографического анализа, DLP-стереолитографии, DLW-фотолитографии.

Результаты в полной мере опубликованы и обсуждены на конференциях. Уровень публикаций отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

По работе следует сделать следующие замечания.

1. Введение CH_2 групп в качестве линкера между *о*-бензохинонами вероятно не создает каких либо существенных стерических препятствий при тушении триплетного состояния хинона молекулой кислорода.



Тушение кислородом триплетов (k_q) следует рассматривать как процесс контролируемый диффузией при радиусе молекулы R_d и коэффициенте диффузии D ($k_{\text{diff}} = 4\pi R_d D = 8RT/3000\eta$) и зависящий от вязкости раствора (η), с учетом спин-статистического фактора (1/9) при образовании синглетного кислорода.

Таким образом, $k_q = 1/9 \{ k_{\text{diff}} \} = 1/9 \{ 8RT/3000\eta \}$. С этих позиций и следовало бы рассматривать процесс влияния кислорода на кинетику гибели триплетного состояния. Наличие второго хромофора, присоединенного к *о*-бензохинону через CH_2 группу вероятно увеличивает радиус молекулы. В этом отношении было бы корректнее сравнивать константы тушения триплетов кислородом, полученные экспериментально методом импульсного фотолиза.

2. Коэффициенты молярной экстинкции для бис *о*-хинонов примерно в два раза выше, что обусловлено наличием 2-х хромофоров в молекуле. По закону Эйнштейна одна молекула поглощает один квант света (независимо от числа хромофоров в структуре) и эффективность поглощения определяется оптической плотностью системы, которая зависит от коэффициента экстинкции. При одинаковой молярной концентрации фотосенсибилизатора растворы *о*-хинона и бис-*о*-хинонов будут иметь различные оптические плотности (при толщине слоя 0,5 мм плотность будет примерно 0,25 и 0,5). Поэтому в фотохимических экспериментах по кинетике в исследованиях влияния кислорода и периодов индукции следовало бы использовать одинаковые оптические плотности растворов, а не одинаковые концентрации фотосенсибилизаторов.

3. В схеме на стр. следует использовать ${}^3\text{Q}$, а не Q^* .

Диссертационная работа Жиганшиной Э.Р. «Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α,α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – органическая химия, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Автор диссертационной работы Жиганшина Эльнара Ринатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. – высокомолекулярные соединения и 1.4.3. – органическая химия.

Кузьмин Владимир Александрович
доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук,
заведующий лабораторией процессов фотосенсибилизации.

Адрес организации:
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4.
Телефон:
E-mail: vak@sky.chph.ras.ru

Собственноручную подпись Кузьмина Владимира Александровича
удостоверяю:
Ученый секретарь ИБХФ РАН
К.б.н. С.И.Скалацкая

