

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Еделеваой Марии Владимировны

«Развитие подходов к управлению кинетическими параметрами радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

В настоящее время в мире производится огромное количество (порядка 250 мегатонн) различных пластиков, которые используются практически во всех сферах промышленного производства: строительство, водоснабжение, транспорт, связь, электроника, ракетная и космическая техника, оборонная промышленность, компьютерная техника, медицинская промышленность и многие другие. Полимеры и сополимеры на основе метакрилатных мономеров, получаемые методом радикальной полимеризации и обладающие уникальными оптическими и механическими свойствами, а также биосовместимостью, незаменимы, например, как в микроэлектронике, так и в медицине (изготовление биосовместимых материалов).

Диссертационная работа Еделеваой М.В. рассматривает актуальную тему – механизм и кинетику радикальной полимеризации широкого спектра мономеров (в том числе метилметакрилата) в присутствии нитроксильных радикалов (НР) в качестве контролирующего агента, так называемой *радикальной контролируемой полимеризации* (РКП). Такой метод радикальной полимеризации был открыт относительно недавно - в 90-е годы XX века. Разнообразие синтетических возможностей данного метода, а также технологичность процесса делает его применимым для промышленного синтеза макромолекул сложной структуры, обладающих ценными физико-химическими свойствами. Его отличительной особенностью также является возможность получения полимеров с очень узким молекулярно-массовым распределением (ММР), характерным для полимеров, полученных радикальной «живой» полимеризацией. Очевидно, что кинетика процесса и возможные побочные реакции оказывают значительное влияние на свойства получаемых полимеров. Именно поэтому Мария Владимировна выбрала в качестве темы исследования разработку новых подходов к изменению реакционной способности инициаторов и контролирующих агентов полимеризации – алкоксиаминов и нитроксильных радикалов. Следует отметить, что эти контролирующие агенты

радикальной полимеризации позволяют отказаться от токсичных добавок на основе солей металлов. Эта тема является актуальной еще и потому, что выбранное направление исследования может повысить безопасность процесса радикальной полимеризации. Очевидно, если удастся обратимо деактивировать инициатор, станет возможно его безопасное хранение и транспортировка. Кроме того, в диссертации уделяется большое внимание изучению побочных процессов при радикальной контролируемой полимеризации и преодолению их негативного влияния. Таким образом, актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, трех глав, отражающих результаты экспериментальных исследований, проведенных автором), заключения, списка литературы и 11 приложений. Работа изложена на 275 страницах машинописного текста и иллюстрирована 30 таблицами, 173 рисунками и 5 схемами.

Во введении диссертации правильно и четко обоснованы актуальность работы, прописаны практическая значимость, личный вклад соискателя, а также выносимые на защиту положения, цели и научная новизна согласно требованиям ВАК.

В первой главе представлен обзор литературы (255 литературных источников), который полно охватывает современную отечественную и зарубежную литературу по теме исследования, в частности, по радикальной полимеризации и радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования растущей цепи, по полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами, особенности РКП. Описаны известные данные по механизму и кинетике радикальной полимеризации НР, а также методы синтеза макромолекул, имеющих сложный состав и архитектуру цепи, для высокотехнологичных приложений. На основании анализа литературы поставлены задачи, обозначена цель и выбраны объекты исследования.

Диссертация Еделева М.В. состоит из трех содержательных глав. Вторая глава посвящена изучению побочной реакции гидридного (Н) - переноса при радикальной контролируемой полимеризации метакрилатов, третья глава – методам изменения реакционной способности алкоксиаминов, четвертая глава описывает применение радикальной контролируемой полимеризации для получения полимерных молекул различной структуры. При изучении побочной реакции автором была разработана методика анализа кинетики и механизма данного процесса, получены данные о кинетике реакции Н-переноса для широкого набора алкоксиаминов и нитроксильных радикалов, а также выявлен ряд общих закономерностей протекания данной реакции. Как итог,

автором был выбран нитроксильный радикал (относящийся к ряду 2Н-имидазола), который позволил провести в контролируемом режиме полимеризацию метилметакрилата.

При исследовании способов влияния на реакционную способность алкоксиаминов в РКП в работах Еделева М.В. было предложено три основных подхода: протонирование функциональных групп алкоксиаминов, образование комплексных соединений алкоксиаминов и солей металлов и реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к альдонитрон-замещенным. В частности, найден способ активации *in situ* гомолиза алкоксисаминов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с олефинами, обеспечивающий как их безопасное хранение и транспортировку, так и эффективное инициирование и контроль.

Для всех методов выявлены факторы, влияющие на кинетику гомолиза, а также кинетику радикальной контролируемой полимеризации. В четвертой главе продемонстрированы синтетические возможности метода и получены блок-сополимеры, полимеры, содержащие радикальные заместители и полифторированные полимеры.

Работа Еделева М.В. прошла необходимую *апробацию*. Основные результаты представлены в 21 статье в отечественных и зарубежных журналах, результаты проведенных исследований докладывались на многочисленных конференциях, и были обобщены в виде настоящей диссертации.

Новизна и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений. Они подкреплены множественными экспериментальными и расчетными данными и прошли многократную процедуру рецензирования при подготовке публикаций в высокорейтинговых журналах. Таким образом, все формальные требования, предъявляемые к докторским диссертациям, выполнены в полном объеме.

Среди сильных сторон работы отмечу следующие:

- 1) Экспериментальные данные по исследованию кинетики радикальной контролируемой полимеризации дополнены и обоснованы квантово-химическими расчетами, проведено моделирование кинетики реакций.
- 2) В рамках диссертации проводится большое количество измерений констант скорости реакций, входящих в кинетическую схему радикальной контролируемой полимеризации. Кроме непосредственно физико-химических измерений, автор, проводя эксперименты по

синтезу полимеров, также показывает на ряде примеров, как тот или иной кинетический параметр будет влиять на характер полимеризации в целом. Таким образом, устанавливаются фундаментальные закономерности и их влияние на получаемые полимеры.

При прочтении диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

- 1) Автор приводит детальное исследование кинетики полимеризации в присутствии нитроксидов. Можно ли сделанные выводы распространить на другие методы контролируемой полимеризации, например, для полимеризации в присутствии комплексов переходных металлов?
- 2) При определении констант скорости побочной реакции Н-переноса автор использует схему реакций, включающую обратимый гомолиз алкоксиамина и непосредственно побочную реакцию. Другие возможные процессы не учитываются. Насколько правомерно поступать следующим образом?
- 3) Особый интерес представляет раздел диссертации, посвященный активации гомолиза алкоксиаминов при реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. При этом фактически в системе образуется бис-алкоксиамин. Исследовали ли авторы скорость гомолиза второго алкоксиамина? Не оказывает ли это отрицательное влияние на кинетику полимеризации?
- 4) В автореферате диссертации вначале приводятся ключевые термины в виде сокращений, например, РКП и НР, а только потом на 6 стр. приводится их расшифровка, это затрудняет восприятие материала. Общепринято первоначально приводить полное название процесса или объекта, давая в скобках их сокращенную форму, а затем уже оперировать в тексте сокращенной формой.

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов диссертации, и ни в коей мере не подвергают сомнению ни один из научных выводов, сделанных соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное, в рамках сформулированных задач, исследование, результаты которого описаны обстоятельно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования полно отражают материалы работы, представленной к защите. Все поставленные в работе цели достигнуты; сделанные по материалам исследования выводы достоверны.

Считаю, что диссертационная работа «Развитие подходов к управлению кинетическими параметрами радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов» отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Еделева Мария Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент
Микенас Татьяна Борисовна
доктор химических наук
специальность 02.00.15 - кинетика и катализ
ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической полимеризации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
Институт катализа им. Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

Тел.: 8(383)326-95-92,

Электронная почта: mikenas@catalysis.ru

8.10.2019

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Микенас Т.Б. заверяю



Ученый секретарь ИК СО РАН
д.х.н., проф. Р.А.НКОЗЛОВ Д.В.