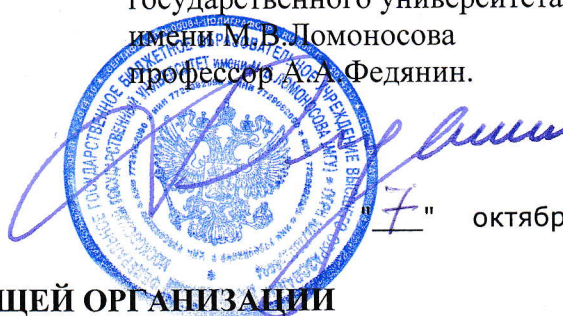


УТВЕРЖДАЮ  
проректор Московского  
государственного университета  
имени М.В. Ломоносова  
профессор А.А. Федянин.



" 7 " октября 2019 г

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова  
о диссертации Еделева Марии Владимировны

#### **«РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности  
01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния  
вещества.

Работа М.В.Еделева посвящена одному из актуальных и перспективных направлений в современной химии – разработке основ контролируемого синтеза полимеров путем псевдоживой радикальной полимеризации. В настоящее время основными в этой области являются три направления – это полимеризация с участием обратимых ингибиторов – нитроксидов, полимеризация с переносом атома под действием комплексов переходных металлов (ATRP) и полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ- или RAFT-процесс).

Для решения проблемы контролируемого синтеза полимеров М.В. Еделева предложила оригинальный физико-химический подход, заключающийся в управлении кинетическими параметрами элементарных стадий нитроксильной полимеризации – переноса атома водорода и гомолиза алкоксиаминовых инициаторов.

**Актуальность** диссертации определяется необходимостью совершенствования подходов к использованию нитроксильных радикалов в качестве контролирующих агентов с целью расширения круга мономеров, которые могут полимеризоваться по механизму обратимого ингибирования, а также снижения (в идеале – полного подавления) побочных реакций. На мой взгляд, наибольшая актуальность этой работы состоит в том, что в ней впервые поставлена амбициозная, и очень важная с научной и практической стороны задача – найти подходы, которые смогли бы повлиять на реакционную способность алкоксиаминовых инициаторов псевдоживой радикальной полимеризации.

**Цель работы** заключалась в оптимизации метода радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксидов таким образом, чтобы можно было получать полимеры максимально широкого круга мономеров. Для этого необходимо было преодолеть негативное влияние побочной реакции переноса Н, разработать методы влияния на кинетические параметры гомолиза алкоксиаминов без изменения их структуры, продемонстрировать применимость метода РКП НР для полимеризации различных мономеров и синтеза макромолекул сложной архитектуры.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Разработка и апробация метода изучения побочных реакций переноса атома водорода, препятствующих проведению контролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров с участием нитроксидов, поиск основных факторов, определяющих механизм и кинетику данной реакции, поиск нитроксидов – контролирующих агентов, позволяющих проводить контролируемую полимеризацию метакриловых мономеров без введения дополнительных добавок и подходящих для полимеризации в контролируемом режиме других виниловых мономеров.
2. Разработка методов влияния на кинетические параметры контролируемой "нитроксильной" полимеризации.
3. Развитие метода синтеза полимеров различной структуры и состава методом контролируемой "нитроксильной" полимеризации, включая блок-сополимеры, полифторированные полимеры с использованием алкоксиаминов с функциональными группами.
4. Разработка методов синтеза радикал-замещенных макромолекул методами радикальной и контролируемой радикальной полимеризации.
  - а. Создание макромолекул, имеющих свободнорадикальный заместитель в качестве концевой функциональной группы.
  - б. Введение радикал-замещенных мономеров в основную полимерную цепь, синтез макромолекул сложного состава, имеющих свободнорадикальный заместитель.

В качестве объектов исследования автор рассматривает целый ряд нитроксильных радикалов, в основном относящихся к имидазолиновому ряду. На их основе были синтезированы алкоксиамины, используемые автором в качестве инициаторов полимеризации.

Все поставленные в работе задачи были выполнены в полном объеме.

**Содержание диссертационной работы**

Диссертационная работа Еделева М.В. изложена на 275 страницах. Она состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, трех глав, отражающих результаты экспериментальных исследований, проведенных автором), заключения, списка литературы и 11 приложений. Каждая из содержательных глав заканчивается кратким заключением, что облегчает восприятие информации.

В ходе проведенного исследования автором были получены **следующие важнейшие результаты.**

Установлена связь между строением нитроксильного фрагмента алкоксиаминов и вкладом побочной реакции Н-переноса при термолизе алкоксиаминов.

Найдены "рычаги" влияния на реакционную способность алкоксиаминов. Среди них – протонирование функциональных заместителей, образования комплексных соединений на основе алкоксиаминов и ионов металлов, 1,3-диполярное циклоприсоединение альдонитрон-замещенных алкоксиаминов к мономерам.

Предложены эффективные инициаторы радикальной контролируемой полимеризации такого мономера, как ММА, который "крайне неохотно" полимеризуется по механизму обратимого ингибирования с участием нитроксидов. Такие инициаторы относятся к ряду 2Н-имидазола. Вклад реакции Н-переноса при гомолизе составляет всего 1%. Полимеризация метилметакрилата протекала в контролируемом режиме с образованием узкодисперсного полимера. Живой механизм процесса был также доказан синтезом блок-сополимера стирола и метилметакрилата.

Несомненно, стоит отметить результаты 4-ой главы диссертации, которые можно назвать "макромолекулярный дизайн". Наряду с традиционными подходами – синтезом блок-сополимеров с участием концевых групп гомополимеров, М.В. Еделева предложены оригинальные методики получения полимеров, содержащих до трёх свободно радикальных заместителей на цепь, а также спин-меченых блок-сополимеров. Такие полимеры получены двумя методами: контролируемой радикальной полимеризацией с использованием триарилметил-радикал-замещенных алкоксиаминов, и полимеризация мономеров, содержащих триарилметильный радикальный заместитель.

**Практическая значимость** работы, по моему мнению, определяется тем, что установленные в работе закономерности кинетики и механизма гомолиза алкоксиаминов и радикальной полимеризации с участием нитроксидов носят общий фундаментальный характер и могут быть использованы для контролируемого синтеза различных полимеров.

Полученные результаты могут быть включены в программу обучения специалистов по физической химии и физикохимии полимеров.

**По тексту и содержанию можно сделать следующие замечания:**

1. В работе неоднократно применяется метод диаграмм Фишера для предсказания оптимальных условий "живого" механизма полимеризации. При этом в расчётах использовали константы активации и обрыва на нитроксилах с учетом *"изменения  $kd$  и  $kc$  от длины полимерной цепи как показано в работах Гильянёф [161] [173]."* Однако алгоритм названного "изменения" и значения "исправленных" констант не приводятся. Это вызывает резонный вопрос: не связаны ли частые несостыковки эксперимента и предсказания с некорректностью таких поправок?

2. Нельзя согласиться с оценкой доли "живых" цепей путем интегрирования кривых ММР исходного макроинициатора и продукта блок-сополимеризации. Интегрирование даёт весовую долю. Её необходимо пересчитать на числовую (мольную) долю путем деления весовой доли на соответствующую ММ. Если ММ макроинициатора и продукта различаются в несколько раз, весовая и мольная доля макромолекул могут также различаться в несколько раз. Например, на рис.2.18 интегрирование даёт 80% живых цепей, а пересчет – на мольную долю (20%/25000 и 80%/ 410000) – всего 20%.

3. Таблица. 3.2. Ошибка в определении энергии активации 0,1 ккал/моль не может быть при ошибке в измерении кинетических констант 10%.

4. Интересные результаты главы 3.2 могут быть также связаны не только с влиянием комплексообразования на константу гомолиза алкоксиамины, но и с хорошо известным явлением комплексно-радикальной полимеризации с участием кислот Льюиса. Последние координируют активный радикал роста, что способствует снижению скорости обрыва.

5. В качестве замечания следует отметить также, что в работе отсутствуют чётко сформулированные "Выводы" в конце диссертации. Автор ограничился лишь частными заключениями в конце каждой главы и общим развёрнутым заключением в конце работы.

Представленные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы М.В.Еделевой.

**Заключение**

Диссертационная работа Еделевой Марии Владимировны является законченным научным исследованием, имеющим важное фундаментальное и прикладное значение. Основные результаты работы изложены в 21 публикации в ведущих отечественных и зарубежных

рецензируемых научных журналах из списка ВАК. Результаты работы более 50 раз представлялись на научных конференциях в качестве устных и стендовых докладов.

Таким образом, диссертационная работа Еделева Марии Владимировны является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены научные проблемы, в рамках которых представлены контролирующие агенты для полимеризации по механизму обратимого ингибирования растущей цепи нитроксильными радикалами метилметакрилата, предложены подходы по изменению реакционной способности алкоксиаминов под действием добавок, предложены методы синтеза макромолекул различной структуры. Данные результаты являются значительным вкладом в современную физическую химию и полимерную химию, что соответствует требованиям п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. N 355), предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества, а ее автор Еделева Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Зав.лаб . полимеризационных процессов  
Химического факультета ФГБОУ  
ВО "Московский государственный университет  
имени М.В.Ломоносова  
Доктор химических наук  
ведущий научный сотрудник

Заремский  
Михаил Юрьевич

7 октября 2019г

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
телефон: 8-4959395409  
e-mail: zaremski@mail.ru

И.о. декана Химического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова,  
чл-корр. РАН

С.Н.Калмыков