

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Одинцовой Виктории Викторовны: «Кинетика и механизм радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии нитроксильных и бороксильных радикалов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация Одинцовой В.В. посвящена актуальной проблеме направленного синтеза полимеров в условиях контролируемой радикальной полимеризации в режиме обратимого ингибирования. Основным объектом исследования был выбран метилметакрилат. Для регулирования полимеризации использовали два типа модификаторов: стабильные нитроксильные радикалы, которые традиционно применяются в процессах такого типа, а также бинарные композиции на основе азотсодержащего комплекса трипропилборана (диссертант называет его «аммин-трипропилборан») и молекулярного кислорода. Указанная бинарная система одновременно выступала и в роли инициатора полимеризации.

В ходе первой части проведенных исследований Одинцовой В.В. были изучены особенности радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии азотсодержащих комплексов трипропилборана и молекулярного кислорода, в частности оценено влияние соотношения кислород / борорганический комплекс на процесс полимеризации. По мнению авторов, при двукратном недостатке кислорода по отношению к триалкилборану полимеризация протекает как псевдоживая (термин, используемый диссертантом). В качестве доказательств этого псевдоживого механизма приведены данные о линейной зависимости среднечисленной молекулярной массы полимера от конверсии, а также показана возможность использования полученного полиметилметакрилата для синтеза блок-сополимеров со стиролом и акрилонитрилом.

Вторая часть исследований, проведенных диссертантом, посвящена анализу полимеризации метилметакрилата в присутствии нитроксильных радикалов различного строения. Показано, что нитроксильные радикалы имидазолинового ряда менее эффективны в качестве акцепторов полиметилметакрилатных радикалов, чем их пиперидиновые аналоги. В конечном итоге это приводит к снижению степени контроля над процессом и накоплению «мертвых» цепей в полимере.

Поскольку нитроксильные радикалы оказались более эффективными в процессах регулирования полимеризации метилметакрилата, чем композиции на основе борсодержащих комплексов, то именно они и были использованы для получения амфифильных сополимеров. Эта часть исследований Одинцовой В.В. представляется мне наиболее интересной и оригинальной, поскольку применение методов контролируемой радикальной полимеризации в синтезе полимеров медицинского применения исключительно актуально и перспективно, в том числе в практическом отношении. В результате проведенных исследований установлено, что синтезированные узкодисперсные амфифильные сополимеры привитого строения на основе метилметакрилата и полиэтиленгликольметакрилата способны подавлять множественную лекарственную устойчивость раковых клеток.

Автореферат характеризуется логичным изложением материала.

На мой взгляд, любую по-настоящему интересную работу украшают не только добрые слова, но и конструктивные доброжелательные замечания, особенно, если они носят дискуссионный характер. В ряде случаев это помогает глубже погрузиться в проблему и досконально понять суть протекающих процессов.

В этой связи в качестве замечаний считаю необходимым отметить следующее. У меня, как у химика, достаточно много работавшего и с борорганическими соединениями, и со стабильными радикалами, вызывает определенные сомнения схема 4 (стр.8 автореферата) в плане стабильности дипропилбороксильного радикала $(C_3H_7)_2BO\bullet$. По крайней мере, в конце 90-х и начале 2000-х тысячных годов, когда наша лаборатория работала с триалкилборанами, в том числе с триизопропилбораном, нам ни разу не

удалось зафиксировать аналогичные радикалы методом ЭПР. В конце 90-х Chung T. предложил схему, напоминающую приведенную на рис.8 автореферата, для полимеризации ММА в присутствии кислорода и 9-алкил-9-борабицикло[3.3.1]нонана - борорганического соединения с объемными пространственно затрудненными радикалами. Однако никаких прямых доказательств образования стабильных радикалов в указанной системе Chung T. не привел. В свое время нам не удалось зафиксировать образование аналогичных радикалов даже в случае окисления пространственно затрудненных адамантильных производных бора.

Как следует из данных, приведенных на стр. 9-10 автореферата, косвенными доказательствами корректности схемы 4 в плане реализации обратимого ингибирования служат: 1) линейная зависимость молекулярной массы с конверсией; 2) отсутствие «ощутимых продуктов квадратичного обрыва цепи ... с концевой двойной связью»; 3) «однократное реиницирование полимеризации» синтезированным полиММА.

Осмелюсь предложить несколько иное объяснение полученных результатов.

Как показано в работах В.А.Додонова с сотрудниками, триалкилбораны характеризуются высокими значениями константы передачи цепи за счет достаточно подвижных атомов водорода, находящихся у атомов углерода, связанных с бором. По этой причине полиММА, синтезированный с участием систем [триалкилборан + пероксид], характеризовался низким содержанием концевых двойных связей и, как следствие, более высокой температурой разложения, чем его аналог - полимер, полученный с использованием ДАК или перацилов. На мой взгляд, активным участием триалкилборана в передаче цепи можно объяснить не только отсутствие продуктов квадратичного обрыва цепи концевой двойной связью, но и наблюдаемую на небольшом участке конверсий (рис.4) линейную зависимость ММ от конверсии.

Необычное для контролируемых процессов «однократное реиницирование полимеризации второго мономера» (стр.10 автореферата) и неспособность синтезированных блок-сополимеров реиницировать полимеризацию, которое диссертант объясняет образованием «прочной концевой связи ПС- OBR_2 и ПАН- OBR_2 », также может найти объяснение в рамках реакционной способности борорганических соединений. Так, возможность синтеза блок-сополимеров на основе полиММА может быть обусловлен тем, что полученный полимер содержит в своем составе борорганический фрагмент, фактически это диалкилалкоксиборан с двумя активными связями бор-углерод $[\text{C}_3\text{H}_7-\text{B}-\text{C}_3\text{H}_7]$ (схема 4). Соединения такого типа достаточно легко окисляются даже следами кислорода, в том числе присутствующего в качестве примесей в инертных газах или при использовании пониженного давления («вакуума»), создаваемого обычным форвакуумным насосом, причем окисление по радикальному механизму происходит именно по одной связи бор-углерод. Это объясняет возможность синтеза блок-сополимеров полиММА со стиролом (СТ) и акрилонитрилом (АН). В полученных блок-сополимерах ММА-СТ и ММА-АН, которые с точки зрения химического строения являются алкилдиалкоксиборанами, оставшаяся связь бор-углерод $[\text{>B}-\text{C}_3\text{H}_7]$, согласно литературным данным и нашему опыту работы с такими соединениями, достаточно устойчива и практически неспособна к окислению по радикальному механизму. Именно этим можно объяснить неспособность блок-сополимеров ММА-СТ и ММА-АН реиницировать полимеризацию.

Еще раз отмечу, что указанные замечания, несомненно, носят дискуссионный характер и не затрагивают основные положения диссертации. Учитывая сложность работы с легко окисляющимися борорганическими соединениями, Одинцова В.В. проявила незаурядное экспериментальное мастерство и профессионализм при выполнении исследований, а руководитель диссертанта - научную смелость, взявшись за решение очень непростой задачи, которую в свое время не смог решить ни американец китайского происхождения Chung T. с коллегами, ни коллектив нижегородских химиков.

В целом результаты диссертационных исследований Одинцовой В.В. вносят заметный вклад в развитие теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования.

По результатам проведенных диссертационных исследований автором опубликовано 3 статьи в журнале «Высокомолекулярные соединения», а также более десяти тезисов докладов на профильных научных конференциях, в том числе международного уровня, которые в полной мере отражают основное содержание диссертации, подтверждают достоверность выполненных исследований, их научную новизну и практическую значимость.

На основании изложенного выше, считаю, что диссертационная работа Одинцовой В.В. «Кинетика и механизм радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии нитроксильных и бороксильных радикалов», в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертация оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, ее содержание соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (химические науки).

Автор диссертации, Одинцова Виктория Викторовна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Член-корреспондент Российской академии наук



Д.Ф.Гришин
23.11.2020

Контактная информация:

Гришин Дмитрий Федорович - доктор химических наук по специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.06 – высокомолекулярные соединения; профессор, член-корреспондент Российской академии наук; заведующий кафедрой химии нефти и нефтехимического синтеза Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им.Н.И.Лобачевского (603950 Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23, ННГУ; сл.т. +7 (831) 462-3550, электронная почта: grishin@ichem.unn.ru).

