

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Алиева Эльвина Эйвазовича**  
**на тему: «Кинетика и механизм радикальной полимеризации**  
**кетенацеталей с раскрытием цикла»**  
**по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения**

Диссертация Алиева Э.Э. посвящена изучению особенностей полимеризации циклических кетенацеталей (ЦКА) – интересного типа непредельных соединений, способных полимеризоваться по радикальному механизму с раскрытием цикла. Получающиеся при этом высокомолекулярные соединения содержат в своей структуре сложноэфирную группу, способную подвергаться гидролизу, что дает возможность синтезировать биоразлагаемые полимеры. Интерес к подобным полимерам в плане их применения для создания упаковочных материалов делает тематику исследования практически **важной** и **актуальной**.

К настоящему времени исследователями из различных стран опубликован ряд работ по радикальной полимеризации ЦКА с раскрытием цикла, однако механизм данного процесса не является до конца установленным. Приведенные в различных литературных источниках сведения являются достаточно противоречивыми, что не позволяет использовать их для разработки практически значимых технологий и рецептур. Это создает необходимость проведения дополнительных исследований, в том числе для понимания механизма протекающего процесса.

В плане решения обозначенной проблемы в диссертационном исследовании Алиева Э.Э. были исследованы особенности гомо- и сополимеризации двух кетенацеталей: 2-метилен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (БМДО). Представленное диссертационное исследование изложено на 144 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 55 таблиц, 8 формул и 1 схему. Список литературных источников содержит 112 наименований. Работа построена по классической схеме, состоит из введения, четырех глав, списков

сокращений и терминов, а также перечня литературных источников из 112 наименований.

Во Введении обозначены научная новизна, актуальность, практическая и теоретическая значимость исследования, а также определены положения, выносимые на защиту. Диссертантом **впервые** экспериментально установлен механизм раскрытия цикла МДО и БМДО, включающий две стадии: присоединение по двойной связи с последующим раскрытием цикла, а также определены термодинамические и кинетические параметры процесса: теплоты полимеризации, порядки скорости реакции по концентрации мономера и инициатора, энергии активации иницирования и полимеризации, константы передачи цепи на мономер. О высокой степени **научной новизны** также свидетельствует установленная возможность гомополимеризации ЦКА и их сополимеризации со стиролом в режиме обратимого ингибирования с участием ТЕМПО. Полученные сведения о механизме протекания процесса, его кинетических и термодинамических параметрах обуславливают высокую **теоретическую значимость** работы. **Практическая значимость** полученных результатов подтверждается получением образцов полистирола, способным к разложению в условиях гидролиза и компостирования.

Положения, выносимые на защиту, **обоснованы** результатами проведенных диссертантом экспериментов. Положение 1 **обосновано** проведенными экспериментами с использованием спектроскопии ЭПР и спиновых ловушек. Положение 2 **обосновано** результатами проведенных калориметрических исследований. Положение 3 **обосновано** результатами исследований кинетики полимеризации и молекулярно-массовых характеристик образцов. Положение 4 **обосновано** результатами экспериментов по гидролизу и компостированию образцов сополимеров.

Глава 1 диссертации посвящена рассмотрению современного состояния дел в области радикальной гомо- и сополимеризации циклических кетенацеталей. В ней рассмотрены особенности процесса полимеризации указанного типа мономеров, приведены сведения об условиях протекания процесса, выходах и характеристиках получаемых при этом полимеров. Рассмотрены процессы, протекающие как в условиях свободно-радикального процесса, так и в случае контролируемой радикальной полимеризации. Приведенные данные отражают

противоречивость имеющихся в литературе сведений и необходимость проведения исследований, отраженных в диссертации. Литературный обзор написан логично, включает ссылки на работы, опубликованные в последние годы. Следует отметить, что диссертантом в соавторстве с научным руководителем по данной тематике опубликована обзорная статья в журнале *Высокомолекулярные соединения*, что подтверждает глубокую проработку литературы в данной области.

В Главе 2 приведены сведения о методиках проведенных экспериментов. В ней изложены методики получения мономеров, условия проведения полимеризации и экспериментов по разложению сополимеров в условиях гидролиза и компостирования. Наряду с этим описаны методики определения кинетических и термодинамических параметров протекания процесса. В ходе выполнения исследований диссертант активно использовал современные физико-химические методы анализа, такие как ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию, динамическое светорассеяние, изотермическую и дифференциальную сканирующую калориметрию, сканирующую электронную микроскопию. Использование комплекса современных методов исследования полимеров, хорошая корреляция между результатами, полученными разными методами и их соответствие ранее опубликованным в литературе сведениям и современным теоретическим представлениям о механизме радикальной полимеризации позволяет говорить **достоверности** приведенных в работе данных, сделанных на их основании выводов и положений, выносимых на защиту.

В Главе 3 диссертации приведено обсуждение полученных диссертантом результатов. Она логично поделена на 6 частей, посвященных синтезу и характеристике ЦКА, исследованию механизма элементарных актов процесса и его кинетики, изучению особенностей полимеризации ЦКА в присутствии нитроксидов, проведению сополимеризации ЦКА со стиролом и изучению свойств полученных сополимеров. Диссертантом по известной методике в ходе трехстадийного синтеза был получен целевой мономер – МДО. Синтезированное соединение охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР, подтвердившем его чистоту. Получение целевого продукта по сложной методике характеризует Алиева Э.Э. как грамотного специалиста в области органического синтеза.

С учетом противоречивых сведений о механизме элементарных стадий полимеризации ЦКА и кинетических параметров процесса, приведенных в литературе, были проведены исследования, направленные на установление данного механизма. С использованием метода спиновых ловушек и ЭПР диссертантом был установлен постадийный механизм раскрытия ЦКА, включающий присоединение радикала к мономеру с образованием третичного циклического радикала и его последующий распад с раскрытием цикла. Были определены константы сверхтонкого взаимодействия для радикалов, образующихся в системе и соотношение между их концентрациями. С использованием метода ЭПР были определены кинетические параметры реакций присоединения радикала по двойной связи ЦКА и последующего раскрытия цикла.

Для изучения кинетических особенностей полимеризации ЦКА методом дифференциальной изотермической калориметрии была определена теплота полимеризации для исследованных мономеров. Диссертантом были впервые получены значения данной величины для МДО и БМДО. Значения полученной величины для ЦКА оказались существенно выше, чем для виниловых мономеров, что коррелирует со сложным механизмом присоединения, включающим стадии присоединения и раскрытия цикла.

Используя определенные значения теплоты полимеризации, диссертантом были исследованы особенности кинетики полимеризации МДО и БМДО. Определены эффективность инициирования в различных условиях и константы скорости элементарных стадий, энергии активации процесса, а также порядки скорости реакции по мономеру. Наряду с этим исследован процесс передачи цепи на мономер и его вклад в формирование полимера. Полученные значения коррелируют с низкой скоростью полимеризации ЦКО и говорят о сложном механизме полимеризации, отличающемся от классической радикальной полимеризации виниловых мономеров. Проведенные исследования и сделанные на их основании выводы существенно расширяют известные теоретические представления о процессе радикальной полимеризации ЦКА, а также характеризуют Алиева Э.Э. как специалиста в области кинетики полимеризационных процессов.

С учетом важности получения полимеров с заранее заданными молекулярно-массовыми характеристиками в ходе проведения

исследования была оценена возможность проведения гомо- и сополимеризации ЦКА в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. Исследованы механизмы полимеризации МДО и БМДО при различных температурах в присутствии стабильного радикала ТЕМПО. Установлено, что добавление ТЕМПО приводит к замедлению процесса, однако в случае гомополимеризации процесс протекает в неконтролируемом режиме. Вместе с тем, в случае сополимеризации со стиролом возможна реализация процесса контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Полученные сведения расширяют представления о возможностях контролируемой радикальной полимеризации в плане получения полимеров, содержащих функциональные группы.

В заключительной части главы 3 приведены результаты по исследованию свойств полученных сополимеров. В частности, сополимеров МДО с полиэтиленгликольметакрилатом (ПЭГМА) и со стиролом. Последний тип сополимеров представляет интерес в качестве материала для биоразлагаемой упаковки. Наличие в структуре полистирола звеньев МДО, способных к гидролизу, позволяет получать сополимеры, способные легко разрушаться под действием внешних факторов. Проведенные эксперименты подтвердили выдвинутую гипотезу. Результаты экспериментов по щелочному гидролизу сополимера и компостированию показали постепенное снижение молекулярной массы полимера за счет разрушения макромолекул. Изменение структуры материала также наблюдалось методом микроскопии.

Таким образом, в ходе выполнения диссертационного исследования Алиевым Э.Э. был последовательно решен ряд задач, направленный на получение материала с важной характеристикой – способностью к биоразложению. В частности, были исследованы особенности механизма полимеризации ЦКА, исследована их гомополимеризация и сополимеризация со стиролом, а также установлена возможность разрушения цепи сополимера в условиях гидролиза и компостирования.

В четвертой главе диссертации приводится обобщение полученных результатов, и сформулированы выводы. Следует отметить, что выводы, сделанные по итогу выполнения работы, **обоснованы** результатами проведенных экспериментов по исследованию механизма полимеризации,

определению термодинамических и кинетических процесса, синтезу гомо- и сополимеров и исследованию их молекулярно-массовых характеристик, а также исследованием процесса деструкции. На основании сделанных выводов Алиевым Э.Э. предложены **обоснованные** рекомендации по дальнейшей разработке темы.

По итогам выполнения работы диссертантом в соавторстве опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе один обзор, а также сделан ряд докладов на конференциях различного уровня. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация представляет собой целостное исследование, написана грамотным языком, содержит незначительное количество опечаток и неточностей. Внимательное прочтение диссертации вызывает ряд вопросов и замечаний.

1. Есть ряд неточностей при описании экспериментов со спиновыми ловушками. Следовало четко обозначить на схемах структуры аддуктов, обозначенных как 1, 2 и 3 в таблице 33. «Триплет синглетов с константой расщепления  $a_N = 13.2$  Э» (с. 74). Не понятно, про какой аддукт идет речь, поскольку в таблице 33 такого значения нет. Не понятно, из какого источника взято значение константы  $k_1$  на стр. 78.

2. Спектр полимера, приведенный на рис. 37 (с. 80) стоило расшифровать полностью. Не совсем понятно, как рассчитывали конверсию по уравнению (5). Что такое  $I_{3.75-4.45}$ ? Если это интегральная интенсивность сигнала в этом диапазоне, то из нее стоило вычесть  $I_{3.93}$  (отражающее содержание непрореагировавшего мономера). В таблицах 37 и 38 стоило привести время протекания реакции.

3. На с. 96 диссертации констатируется «сложный механизм инициирования». Хотелось бы увидеть предполагаемую схему данной реакции.

4. Помимо экспериментального определения теплоты полимеризации, ее стоило оценить методом квантово-химического моделирования. Благо современные методы позволяют сделать это достаточно точно. Можно было оценить вклад каждой из стадий: реакции по двойной связи и раскрытия цикла.

5. Состав сополимера (с. 109) следовало определить методом ЯМР в плане единообразия описания и более точного определения. Рис. 66, содержащий ИК-спектр абсолютно не информативный. Приведенная на рис. 71 структура сополимера и отнесение сигналов вызывают вопросы. В частности, речь идет про протоны i-l. Не ясно, чем они отличаются от протонов d-h. То же относится к рис. 74. Не понятно, почему протоны g и d на рис. 74 имеют сильно различающиеся химические сдвиги.

6. Большое количество вопросов вызывают сведения, приведенные в разделе 3.6.1, касающиеся сополимеризации МДО с ПЭГМА. Стоило более подробно описать особенности протекания процесса, а также указать, почему в случае сополимеризации с метакрилатом удается ввести в сополимер гораздо большее количество МДО, чем в случае стирола. Содержание МДО в 22,5% по молям и 42,9% по массе не соответствует тому, что масса звена МДО ( $M=114$ ) гораздо ниже, чем 4000 для ПЭГМА. Не понятно, что такое звенья ПЭГ на рис. 77. Спектр ЯМР на рис. 75 не расшифрован. В целом из контекста диссертации целесообразность включения данного фрагмента вызывает вопросы. Он кажется чужеродным, а в работе достаточно нового материала для защиты даже без этой части.

7. К мелким замечаниям по оформлению следует отнести вставленные в низком качестве схемы на рис 13 и 14, повторение одной и той же реакции на рис. 30 и рис. 32, а также ряд опечаток.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, носят рекомендательный характер и не подвергают сомнению достоверность полученных в ходе исследования результатов и справедливость сделанных на их основании выводов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения (химические науки) в части п.п. 1, 2 и 4 паспорта специальности, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного

университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Алиев Эльвин Эйвазович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Гришин Иван Дмитриевич

— 16 января 2026 года

Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_ e-mail: \_\_\_\_\_@\_\_\_\_\_

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08. Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ),

Химический факультет

Тел.: 8 (831) 462-31-58; e-mail: [grishin\\_i@ichem.unn.ru](mailto:grishin_i@ichem.unn.ru)

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ

ЗАМ. НАЧАЛЬНИКА УПРАВЛЕНИЯ  
ННГУ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО