

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Шляхтина Андрея Владимировича «Влияние среды на реакционную
способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальностям 02.00.03 - Органическая химия
02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа А.В. Шляхтина выполнена на кафедре органической химии химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова и является продолжением исследований в области изучения протекания химических процессов в сверхкритических средах, успешно проводимых в этом коллективе на протяжении ряда лет. Работа А.В. Шляхтина посвящена разработке методов получения сополимеров акрилонитрила (АН), а также изучения полимеризации рац-лактида, инициированной органическими основаниями, в сверхкритических средах. Перед автором стояли задачи разработки методов синтеза в среде диоксида углерода сополимеров АН, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к полиакрилонитрильным (ПАН) прекурсорам для получения углеводородного волокна, а также синтеза полилактидов, свободных от следов металлсодержащих катализаторов для медицинских применений. Одной из задач, стоявших перед автором, была разработка путей увеличения стереоселективности процесса полимеризации лактида с целью получения полимеров с наилучшими механическими характеристиками.

Использование сверхкритических жидкостей в качестве растворителей в различных химических и физических процессах связано с присущим им рядом свойств, таких как сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность), быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии, сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее сверхкритическим растворителям проникать в

пористые среды более легко по сравнению с жидкостями, высокая чувствительность растворяющей способности к изменению давления или температуры. Уникальные свойства сверхкритических сред как растворителя находят широкое применение для экстракции и разделения. В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. На протяжении последних трех десятилетий сверхкритические жидкости активно изучаются в качестве сред для проведения различных технологических процессов и нашли широкое применение в пищевой промышленности, фармацевтике и медицине, в производстве и обработке полимеров, в биотехнологии и переработке биоматериалов, переработке нефти и отходов металлургии. Наиболее широко используемой в настоящее время сверхкритической средой является CO_2 . Простота его отделения от растворённых веществ при сбросе давления, легкость рециклизации, дешевизна, нетоксичность и безопасность делают эту реакционную среду идеальной с точки зрения требований «зеленой химии». Перечисленные выше факторы определяют **актуальность и практическую значимость** тематики диссертационной работы А.В. Шляхтина. **Научная новизна** работы заключается в том, что автором в среде диоксида углерода впервые были синтезированы сополимеры акрилонитрила, по молекулярно-массовым характеристикам и термохимическому поведению удовлетворяющие требованиям к прекурсорам для получения углеродного волокна. В среде CHF_3 и CHClF_2 на уже известных, а также впервые примененных в настоящей работе органических катализаторах, получены полилактиды, не содержащие в своем составе металлов и остатков органических растворителей. Показано, что альтернативные растворители обладают преимуществами по сравнению с обычными по степени конверсии мономера и стереоселективности процесса. Разработанные методы в перспективе могут быть использованы в синтезе полилактидов для фармацевтических и биомедицинских целей.

Диссертация А.В. Шляхтина построена по традиционной схеме и содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и список

цитируемой литературы. Во введении автором четко и убедительно сформулированы актуальность, значимость и научная новизна задач, поставленных в диссертации. В литературном обзоре полно представлены и проанализированы различные аспекты синтеза сополимеров полиакрилонитрила, предназначенных для получения углеводородного волокна, полимеризации АН в среде CO_2 . Отдельная глава литобзора посвящена анализу методов синтеза, свойств полилактида, способов достижения стереоконтроля в реакции полимеризации лактида.

В ходе выполнения работы диссертантом было проведено систематическое исследование гомополимеризации АН с варьированием в широких пределах температуры, концентрации мономера и инициатора. Исследование сополимеризации АН с МА показало, что эти два мономера легко сополимеризуются друг с другом, при этом доля МА в получающемся сополимере оказывается лишь немного ниже, чем его доля в исходной реакционной смеси. В случае сополимеризации АН с МА и итаконовыми сомономерами было обнаружено, что последние хорошо внедряются в полимерную цепь, а выход сополимера оказывается достаточно высоким. Автором было установлено, что внедрение итаконата заметно замедляет скорость процесса полимеризации и приводит к образованию сополимеров с достаточно узким молекулярно-массовым распределением. Автору удалось подобрать условия проведения сополимеризации, позволяющие получать тройные сополимеры с высокими выходами (75-80%) и молекулярно-массовыми характеристиками близкими к соответствующим параметрам сополимеров, применяемых при промышленном синтезе углеродного волокна. Следует отметить, что проведение сополимеризации в CO_2 позволяет проводить процесс без добавления поверхностно-активных стабилизаторов, получать продукт в виде мелкодисперсного порошка, состоящего из частиц правильной формы.

В ходе выполнения работы диссертантом также было проведено сравнительное исследование полимеризации лактидов, инициированной амидинами и гуанидинами в

присутствии бутилового спирта в сверхкритических и классических органических растворителях. Автором было продемонстрировано, что **DBU** проявляет высокую активность в данных растворителях. При 40 °С конверсия в CHF_3 составляет 87 %, а при 80 °С - 89 %. В среде CHClF_2 реакция сильно замедляется, конверсия падает с 87 % до 45 %. Диссертантом была изучена стереоселективность полимеризации лактида при различных температурах в сверхкритических CHF_3 и CHClF_2 , однако, было установлено, что реакции приводят к образованию атактического полилактида. С целью увеличения стереоселективности процесса в молекулы органических оснований были введены хиральные заместители. Однако это не привело к заметному увеличению стереоселективности процесса. Более высокая стереоселективность, чем для остальных изучаемых оснований была обнаружена для 5-(1-фенилэтил)-**TBD**, содержащего асимметрический атом углерода.

Автором также была исследована полимеризация лактида на каталитической системе лактид/фосфат $\text{Ln}/[\text{Et}_3\text{Al}]/[\text{i-PrOH}] = 100/1/2/1$, где в качестве фосфата были использованы ионолэтилфосфаты **Nd**, **Y**, **La**. Системы на основе комплексов **9** и **11** продемонстрировали высокую активность в полимеризации в отличие от **10** и **12**.

Следует отметить глубину и систематичность подхода автора к решению стоящих перед ним проблем. В целом, им проделана большая по объему и очень трудоемкая в экспериментальном отношении работа. К чести диссертанта следует признать, что он успешно справилась со всеми экспериментальными трудностями. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с широким использованием современных физических методов.

Работа не имеет существенных недостатков. Однако при чтении диссертации возникает ряд замечаний. Так в Таблицах 11 и 12 индекс полидисперсности обозначен как PD , тогда как обычно в литературе он обозначается PDI . При описании результатов полимеризации лактида автору следовало бы выяснить природу концевых групп полилактидов, что позволило бы сделать выводы о механизме инициирования в системе

органическое основание – спирт, а также позволило бы выяснить, не являются ли макромолекулы макроциклами, образование которых часто наблюдается в случае реакций переэтерификации, протекание которых предполагается автором для объяснения величин P_i . Кроме того, в таблицах с результатами полимеризации полезно приводить величины теоретически рассчитанных M_n , что дает представление о степени контроля над процессом полимеризации, эффективности инициирования и соотношении констант реакций инициирования и роста цепи. Несколько раз по тексту диссертации встречаются неудачные выражения такие как: «Молекулярные массы полилактидов ... в хорошей степени соответствуют конверсиям мономера». На стр. 76 автор пишет, что «Полимеризация L-лактида протекает с более низкой конверсией, чем полимеризация DL-лактида». Это должно бы свидетельствовать о кинетическом разрешении смеси диастереомеров и приводить к заметной степени стереорегулярности образующегося полимера. Автору следовало бы подробнее прокомментировать этот факт.

Работа написана хорошим научным языком, однако в ней встречается несколько речевых и стилистических ошибок, терминологических неточностей. Перечисленные выше замечания, однако, не снижают значимости работы.

По материалам диссертации опубликовано 4 научных статьи в российских и международных журналах. Все они достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Результаты работы докладывались на конференциях. Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, выводы диссертации обоснованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация А.В. Шляхтина является завершенным научным исследованием, представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности и доказательности, данная диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней"

Министерства образования и науки Правительства Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, А.В. Шляхтин, безусловно, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

Д.х.н., зав. лаб. ИМХ РАН



А.А. Трифонов

Подпись А.А. Трифонова заверяю.

Ученый секретарь ИМХ РАН

К.х.н.



К.Г. Шальнова