

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Чамкиной Елены Сергеевны на тему: «Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе» по научной специальности 1.4.7. **Высокомолекулярные соединения**

Диссертационная работа Чамкиной Е.С. посвящена синтезу и характеристике пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров, получению цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов и тестированию их каталитических свойств. Развитие органической химии, химии высокомолекулярных соединений ставит перед исследователями задачи получения новых полимерных материалов, оптимизации методик синтеза и разработки мультифункциональных полимерных систем. В этой связи актуальность настоящего исследования: разработка и получение сверхразветвленных полимеров и композиционных материалов на их основе, обладающих определёнными функциональными свойствами, - не вызывает сомнений. **Научная новизна** настоящей работы заключается в разработке одностадийного синтеза сверхразветвленных высокомолекулярных пиридилфениленовых полимеров, синтеза на их основе металл содержащих наночастиц, которые характеризуются как эффективные магнитоотделяемые каталитические системы.

Диссертация Чамкиной Е.С. состоит из введения, обзора литературы, главы обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы. Она изложена на 126 страницах, включает 13 схем, 45 рисунков и 12 таблиц. В списке литературы 159 наименований, 89 из которых – ссылки на работы, опубликованные в последние 10 лет.

В литературном обзоре выделены две части. В первой описаны методы синтеза сверхразветвленных полимеров, рассмотрены четыре подхода к синтезу сверхразветвленных полимеров, клик-реакции, подробно разобраны подходы к реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Вторая часть посвящена каталитическим системам, подчеркивается новизна и перспектива магнитных наночастиц (МНЧ) как носителей катализатора, рассмотрены подходы к синтезу магнитных наночастиц оксидов железа и магнитоотделяемых катализаторов. Отдельный параграф посвящен магнитоотделяемым катализаторам на основе структур дендритного типа, рассмотрены особенности их структуры, подходы к стабилизации МНЧ

дендритными структурами, отделения и регенерации дендритного катализатора. Из обзора литературы следует постановка задачи настоящего исследования.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. В работе можно выделить две части. Первая – синтез и характеристика сверхразветвленных высокомолекулярных пиридилфениленовых полимеров на основе дендримера первой генерации с ароматическими бисциклопентадиенами (СРПФП). Исследовано влияние концентрации и соотношения мономеров, мостиковой группы бисциклопентадиена (В6), температуры и времени проведения реакции Дильса-Альдера на выход и свойства полимеров (характеристическая вязкость, молекулярная масса и полидисперсность). Определены условия проведения реакции получения растворимых полимеров и оптимальные условия образования высокомолекулярных сверхразветвленных полимеров. Степень разветвленности синтезированных полимеров и влияние мольного соотношения мономеров на разветвленность определяли, используя ЯМР спектроскопию. Из анализа характеристической вязкости, коэффициентов седиментации, коэффициента диффузии, степенных индексов молекулярной массы в уравнении зависимости от нее характеристической вязкости, константы седиментации, коэффициента диффузии разных фракций полимера следует вывод, что их гидродинамические свойства подобны свойствам сплошных частиц, гидродинамическое поведение характерное для асимметричных сплошных частиц. Установлено, что для СРПФП характерна высокая термическая и термоокислительная стабильность.

Вторая часть работы посвящена синтезу цинксодержащих магнитоотделяемых наночастиц (НЧ), стабилизированных СРПФП и тестированию их каталитических свойств. Разработана методика синтеза НЧ магнетита, для характеристики использовали методы ПЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, протестированы магнитные свойства НЧ (коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, температура блокировки). На основе НЧ, стабилизированных СРПФП, разработан одностадийный синтез цинксодержащего катализатора. Доказано (элементные карты Fe и Zn, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС) образование аморфного слоя оксида цинка на поверхности НЧ оксида железа.

Следует отметить интересное продолжение развития исследований каталитической способности магнитоотделяемых катализаторов на основе оксида цинка с частицами никеля, кобальта, хрома и палладия. Определены условия синтеза и состав, проведено тестирование каталитических свойств в

реакции синтеза метанола недопированных и допированных цинксодержащих магнитных катализаторов, стабилизированных СРПФП. Безусловно важно, что продемонстрирована высокая каталитическая стабильность при последовательных каталитических циклах. Для Pd- содержащих НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП доказана высокая каталитическая активность и селективность образования фурфурилового спирта.

В главе «Экспериментальная часть» приведены используемые реагенты и растворители. Кратко описаны методы исследования: ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрический анализ, гель-проникающая хроматография, аналитическая тонкослойная хроматография, ДСК, ПЭМ; использованы термогравиметрические исследования, метод рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновские фотоэлектронные спектры, магнитометр со сверхпроводящим квантовым интерференционным датчиком. Подробно описан синтез исходных соединений: 4,4'-бис(фенилэтинил)бензофенона, 4,4'-бис(фенилглиоксалил)бензофенона, 4,4'-бис(2,3,5 – трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)бензофенона, 4,4'-бис(фенилэтинил)дифенилэфира, 4,4'-бис(фенилглиоксалил)дифенилэфира, 4,4'-бис(2,3,5 – трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)дифенилэфира, 1,4-бис(фенилэтинил)бензола, 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(1-фенилэтан-1,2-диола), 3,3'-(1,4-фенилен)-бис(2,4,5-трифенилциклопента-2,4-диен-1-она), пиридилфениленового дендримера I генерации с триизопропилсилильными группами на периферии, пиридилфениленового дендримера I генерации с этинильными группами на периферии. Описан синтез, фракционирование и исследование свойств разбавленных растворов сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (СРПФП), синтез Zn-содержащих магнитоотделяемых наночастиц, стабилизированных СРПФП, Pd-содержащих нанокомпозитов на основе СРПФП. Тестирование каталитических свойств синтезированных наночастиц проводили на реакциях синтеза метанола и фурфурилового спирта, приведены соответствующие методики.

Выбор методов синтеза и исследования соответствует поставленным задачам исследования.

В заключении Чамкина Е.С. сформулировала основные итоги работы, рекомендации по использованию полученных результатов и перспективы дальнейшей разработки темы. Выводы диссертации в полной мере отражают полученные результаты, подтверждены экспериментальным материалом.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность не вызывает сомнения.

В работе можно отметить некоторые недостатки.

1. В подписях к рисункам 6, 9, 10 не указаны ссылки на первоисточник.
2. Стр. 42. «Все синтезированные полимеры оказались хорошо растворимы...» Однако, выше в таблицах 2-4 показано, что в каждой из трех серий синтеза растворимыми являются лишь некоторые полимеры.
3. Стр. 41-43. Приведен большой объем экспериментальных данных (характеристическая вязкость, молекулярная масса, полидисперсность и др.) для синтезированных при разных условиях полимеров с разными мостиковыми группами бисциклопентадиенона (В6), но влияние вида В6 не обсуждается.
4. Стр. 59. Температура плавления СРПФП выше температуры его деструкции. Это характерно для разветвленных полимеров?
5. Стр. 67. «Попытка охарактеризовать катализаторы методом РФЭС оказалась безуспешной, так как значительное количество СРПФП было на поверхности НЧ и экранировало частицы. Таким образом, единственным методом оценки состава полученных образцов был элементный анализ». Однако, в таблицах 8 и 9 отмечено, что содержание металлов определяли, используя метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

В целом работа Чамкиной Е.С. является законченным диссертационным исследованием и выполнена на современном научном и экспериментальном уровне, дает новые теоретические результаты и представляет решение актуальной задачи. Разработанные методы синтеза СРПФП и гибридных наночастиц могут быть использованы для получения новых функциональных полимерных систем, высокоэффективные каталитические системы имеют широкий потенциал применения. Результаты работы могут быть полезны в исследованиях, проводимых (в МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РТУ МИРЭА, ИФХЭ РАН, И ИНЭОС РАН, ИБХ РАН и в ряде других научно-исследовательских организациях).

По совокупности выполненных экспериментов, разработанных методик и полученных результатов, ЧАМКИНА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА можно характеризовать как сложившегося квалифицированного специалиста широкого профиля. Результаты диссертационной работы Чамкиной Е.С. изложены в 5 статьях в ведущих российских и зарубежных журналах, апробация работа прошла на 7 конференциях с участием ведущих российских учёных. Автореферат и опубликованные статьи адекватно и в полной мере

отражают основное содержание диссертации. Таким образом, диссертационное исследование "Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе" является научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, обоснованности, значимости и объёму соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» № 842, утверждённого правительством РФ от 24.09.2013 года, предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических, а её автор, ЧАМКИНА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА, вне сомнений, заслуживает присуждение учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 . Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры физики полимеров и кристаллов  
Физического факультета Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

МАХАЕВА Елена Евгеньевна

  
29.03.2022

Контактные данные:

тел.: +7 495 939-29-59,

E-mail: makh@polly.phys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, физико-  
математические науки

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова

Дом 1, строение 2, Физический Факультет

Тел.: +7 495 939-16-82

E-mail: info@physics.msu.ru

Декан физического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
профессор



 Н.Н. Сысоев