

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Чамкиной Е.С. «Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация Чамкиной Елены Сергеевны посвящена разработке новых функциональных полимерных носителей и нанокompозитных каталитических систем на их основе для ряда химических процессов, в которых должна сочетаться высокая каталитическая активность и стабильность работы с возможностью простого отделения каталитической системы из реакционной смеси приложением магнитного поля для последующего использования без стадии регенерации.

Гетерогенные катализаторы для органического синтеза, содержащие металлы (Zn, Cr, Ni, Co, Pd) и металлоорганические соединения, применяются во многих промышленных процессах. Как правило, наиболее высокая скорость химических реакций достигается, если наночастицы катализатора имеют характеристический размер порядка 10 нм. Однако жесткие требования по дисперсности являются источником серьезной проблемы потери катализаторов за счет их уноса. Это вызывает необходимость непрерывного контроля содержания катализатора в системе и добавления его новой порции до необходимого уровня, плюс необходимость очистки продукта от частиц катализатора. Имобилизация наночастиц катализатора на функциональной полимерной матрице, в которую дополнительно введены магнитоактивные частицы, позволяет элегантно решить эту проблему, так как использование внешнего магнита позволяет собрать весь катализатор в одном месте и использовать его для последующего процесса. Идея такого использования является перспективной в инженерном, экономическом и в экологическом аспекте. Поэтому тематику работы следует считать безусловно актуальной.

Целью работы является синтез и исследование свойств растворимых сверхразветвленных (СВР) пиридилфениленовых полимеров, создание на их основе эффективной каталитической системы с участием магнитных и каталитических наночастиц и тестировании полученных катализаторов в процессе

синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

Научная новизна полученных в работе результатов вполне очевидна и заключается, в основном, в том, что:

1) Разработана оригинальная методика синтеза, с помощью которой получена и охарактеризована серия новых сверхразветвленных пиридинсодержащих полимеров с использованием реакции Дильса-Альдера по схеме A_6+B_2 , в котором мономером A_6 является дендример первой генерации с ацетиленовыми группами, а мономером B_2 – мостиковые бис-циклопентадиеноны; 2) С использованием синтезированных новых СВР полимеров в качестве полимерных носителей впервые синтезированы гибридные каталитические системы, содержащие магнитные (магнетит) и каталитические частицы (ZnO, Pd, Ni, Cr, Co).

Практическая значимость полученных Чамкиной Е.С. результатов также не вызывает сомнений и заключается в том, что в работе продемонстрирована возможность использования разработанных магнитоотделяемых каталитических систем для важных технологических процессов получения метанола из синтез-газа и фурфурилового спирта из фурфурола и показана их высокая активность, селективность, стабильность и возможность многократного использования в последующих циклах.

Структура диссертации. Диссертация построена в традиционном формате. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения и списка литературы, содержащего 159 ссылок. Текст диссертационной работы изложен на 126 страницах, имеется 13 схем, 45 рисунков и 12 таблиц.

Во введении обоснован выбор тематики и конкретных объектов исследования, представлена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и задачи.

В главе 1 «**Литературный обзор**» собрана и проанализирована имеющаяся в литературе основная информация по синтезу, методам характеристики, свойствам и областям применения СВР полимеров. При анализе методов синтеза сделан акцент на описании закономерностей и специфических приемов, позволяющих получать СВР полимеры по схеме A_n+B_m без опасности гелеобразования, а именно,

путем использования низких концентраций мономеров и определенного порядка введения мономеров в реакционную систему. Интересной и свежей является часть обзора, посвященная применению клик-реакций для получения СВР полимеров.

Собрана литература по синтезу магнитных наночастиц и магнитоотделяемых катализаторов для процессов общего органического синтеза, показывающая их преимущества и области применения. Специальный раздел посвящен магнитоотделяемым катализаторам на основе структур дендритного типа.

Литературный обзор диссертации Е.С. Чамкиной очень обстоятельный, содержит много свежей научной информации, написан хорошим языком, читать его было интересно. Такой обзор может быть рекомендован для самостоятельной публикации.

В «**Экспериментальной части**», представленной в конце диссертации, с достаточной степенью подробности описаны методики синтеза исходных мономеров и полимеров на их основе и методы исследования свойств полимеров. Строение синтезированных мономеров, полимеров и промежуточных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

В главе «**Обсуждение результатов**» содержится 8 разделов. В разделе 2.1 представлены основные результаты по синтезу СВР пиридинсодержащих полимеров по реакции Дильса-Альдера 6-функционального дендримера с алкиновыми группами с бифункциональными фенил-замещенными циклопентадиенонами. Варьировались концентрация мономеров и их соотношение. В этой части для характеристики продуктов Е.С.Чамкина вполне профессионально использовала методы гель-проникающей хроматографии (ГПХ), светорассеяния и масс-спектрометрии в варианте MALDI TOF. В результате были найдены оптимальные условия для синтеза серии полностью растворимых СВР полимеров разного химического строения и разной молекулярной массы с выходами 60-80%.

Как большой успех следует отметить часть работы, в которой автор определяла степень разветвления синтезированных полимеров. Подобный анализ на СВР полимерах удастся провести далеко не всегда. Была разработана методология и проведен скрупулёзный анализ C^{13} ЯМР-спектров синтезированных полимеров с выявлением сигналов всех 8 возможных элементарных фрагментов. Степень ветвления представительного образца СВР полимера оказалась близка к

0.5, что доказывает, что макромолекула действительно имеет сверхразветвленную структуру.

В диссертационной работе весьма подробно изучены гидродинамические свойства полимеров комбинацией методов вискозиметрии, скоростной седиментации, динамического светорассеяния. Получены экспериментальные зависимости характеристической вязкости, константы седиментации, коэффициента диффузии как функций молекулярной массы. Вычислены степенные индексы для соответствующих уравнений Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады. На весьма высокую молекулярную массу полимеры проявляют сравнительно низкую вязкость, что является одним из характерных отличий СВР полимеров от линейных аналогов.

В разделе 2.4. проведено исследование термических характеристик синтезированных в работе полимеров методом динамического гравиметрического анализа, в котором показано, что температура начала (10%-ных) массовых потерь для разных полимеров изменяется на воздухе в диапазоне 414-486°C, а в аргоне в диапазоне 449-592° С; при этом наиболее высокие значения показывают полимеры с дифенилоксидными фрагментами, наиболее низкие – с бензофеноновыми фрагментами. Таким образом, синтезированные полимеры являются чрезвычайно термостойкими, что является их еще одним несомненным достоинством.

Следующие части обсуждения результатов посвящены описанию синтеза и исследования свойств магнитных частиц и частиц катализаторов в присутствии синтезированных СВР полимеров в качестве стабилизирующих агентов, исследованию свойств полученных гибридных систем методом записи кривых намагниченности и зависимости магнитной восприимчивости от температуры, проникающей электронной микрофотографии, широкоугольной рентгеновской дифракции и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской флуоресцентной микроскопии. В работе получена весьма ценная информация о распределении оксида цинка при совместном введении прекурсоров железа и цинка. Оказалось, что оксид цинка находится на поверхности частиц магнетита. Продемонстрирована дополнительная возможность введения допантов -Ni, Co, Cr в каталитические системы.

В части 2.7. описаны результаты испытаний синтезированных магнитоудаляемых каталитических систем, содержащих ZnO, в процессе получения метанола из синтез-газа (CO+H₂). Результаты можно характеризовать как очень успешные.

То же относится к результатам тестирования разработанных нанесенных катализаторов, содержащих палладий, в реакции получения фурфурилового спирта из фурфурала. Возможными продуктами этой реакции в зависимости от условий являются фуран, тетрагидрофуран, тетрагидрофурфурол, тетрагидрофурфуриловый спирт. В ходе проведенных экспериментов автору удалось получить исключительно высокие показатели активности и селективности процесса, а также продемонстрировать сохранение этих характеристик в последующих пяти циклах без регенерации катализатора.

Оценивая диссертационную работу Чамкиной Е.С., следует отметить прежде всего: 1) междисциплинарность, потребовавшую от автора знаний не только в полимерной химии, но и в нескольких смежных областях: физике полимеров, коллоидной химии, органической химии, гетерогенном катализе; 2) широкий научный кругозор и исключительно высокий экспериментально-методический уровень диссертанта, о чем можно судить по столь широкому арсеналу использованных физико-химических инструментальных методов анализа.

Результаты диссертационной работы опубликованы в виде 5 научных статей, входящих в базы цитирования WoS, Scopus, в том числе одна статья в журнале *Macromolecules* и 7 тезисах докладов. Выводы, автореферат и публикации полностью и адекватно отражают содержание диссертационной работы.

С результатами диссертационного исследования рекомендуется ознакомить МГУ имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, ИВС РАН, ИОХ РАН и другие научные организации.

По работе можно сделать следующие замечания:

1) Как известно, особенностью процесса получения СВР полимеров поликонденсацией мультифункциональных мономеров по схеме A_n+B_m, отличающей ее от процесса автополиконденсации мономера AB_n, является наличие критической конверсии гелеобразования, что создает трудности при синтезе СВР

полимеров. Автору удалось обойти эти трудности путем использования низких рабочих концентраций исходных мономеров и их отклонения от стехиометрического соотношения групп. В связи с этим интересно было бы получить ответ на вопрос, за счет чего именно удалось достичь результата: 1) за счет того, что в найденных условиях низкой скорости удается остановить процесс до достижения критической конверсии по минорному мономеру – но в этом случае должны остаться непрореагировавшие группы, или 2) конверсия по минорному мономеру близка к 100%, а причиной не достижения гель-точки является образование внутримолекулярных циклов. В связи с этим вопрос к диссертанту: какова конверсия мономеров в тех случаях, когда удалось выделить растворимые продукты? Что можно сказать о судьбе непрореагировавших функциональных групп?

2) В диссертации и в автореферате обойден вопрос о механизме взаимодействия вводимых ацетилацетонатных комплексов металлов с пиридилными группами СВР полимера. Это конкуренция двух лигандов за ион металла, проигранная ацетилацетоном или что-то другое? Есть ли какие-либо данные по сравнительной устойчивости комплексов двух типов? Разрушаются ли комплексы при нагревании до температуры формирования наночастиц магнетита?

3) В тексте есть фразы, требующие разъяснения. Так, на стр. 12 автореферата читаем «Гидродинамические характеристики структур, обнаруженных в результате фракционирования, хорошо коррелируют с характеристиками дендримеров аналогичного строения». Что с чем коррелирует?

4) Имеются небольшие погрешности в оформлении. Так, на рис.32 (стр. 61) отсутствуют номера кривых, на рис. 10б автореферата (стр.18) отсутствует ось ординат.

Сделанные замечания не влияют на общее отличное впечатление от диссертации, работа выполнена с большим запасом прочности. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение важной проблемы химии высокомолекулярных соединений: разработан метод синтеза мультифункционального полимерного носителя с большим

количеством пиридинных групп, и на его основе созданы новые эффективные магнитоотделяемые каталитические системы для использования в практически важных химических процессах.

Подтверждаю, что диссертационное исследование Е.С. Чамкиной соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Диссертация Е.С. Чамкиной «Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14) в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор, Чамкина Елена Сергеевна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
гл. науч. сотр. лаборатории термостойких термопластов
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

КУЗНЕЦОВ Александр Алексеевич,

Контактные данные:

тел.: +7(495)3325823, e-mail: kuznetsov@ispm.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докт. диссертация 02.00.06

Адрес места работы:

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70.

ФГБУН Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

тел.: +7(495)332-58-27, +7(495)335-91-00

e-mail: getmanovaev@ispm.ru

Подпись проф. Кузнецова Александра Алексеевича подтверждаю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН

к.х.н. Е.В. Гетманова



04.04.2022