

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»



д.т.н., профессор
Воротынцев И.В.

« 22 » марта 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Чамкиной Елены Сергеевны «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.

Сверхразветвленные полимеры ввиду сочетания высокой степени ветвления, определяющей уникальные свойства данного типа структур, и простоты получения являются перспективными аналогами дендримеров, что определяет интерес исследователей к таким объектам. Пиридилфениленовые сверхразветвленные полимеры представляют собой удобную модельную систему для исследования процессов синтеза различных каталитических нанокompозитов с магнитной составляющей. Полученные таким образом катализаторы могут быть использованы в синтезе важных синтетических продуктов, в частности, из возобновляемого сырья.

Таким образом, создание эффективных каталитических нанокompозитов на основе сверхразветвленных полимеров, характеристики которых могут направленно изменяться в зависимости от задачи исследования, безусловно, представляет собой **актуальную** задачу.

Научная новизна и теоретическая значимость работы. Впервые на основе шестифункционального мономера (A_6) – пиридилфениленового дендримера 1-й генерации и бифункциональных мономеров (B_2) разработан синтез сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (СРПФП), найдены оптимальные условия получения растворимых, в том числе высокомолекулярных, полимеров с высокой степенью ветвления. Высокая термическая стабильность полимеров позволила использовать их в качестве стабилизирующей матрицы в процессе высокотемпературного синтеза магнитных и каталитических наночастиц (НЧ). В результате были получены новые полимерные композиты на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера, каталитических НЧ ZnO и Pd и НЧ магнетита (Fe_3O_4), в качестве магнитной составляющей, отвечающей за магнитное отделение катализаторов из реакционной смеси. Жесткая сверхразветвленная структура полимера позволила добиться эффективной стабилизации наночастиц. Полученные в ходе исследования знания способствуют развитию методов синтеза сверхразветвленных полимеров на основе мономеров с высокой функциональностью, а также открывают перспективы для получения функциональных нанокompозитов на основе наночастиц металлов.

Практическая значимость работы состоит в разработке новых конкурентоспособных каталитических систем на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера и наночастиц металлов и их использовании в синтезе метанола из синтез-газа и реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Эффективность катализаторов определялась высокой конверсией и селективностью, а также стабильностью и простотой регенерации катализатора в случае его повторного использования. Возможность использования разработанного подхода для получения катализаторов для других типов каталитических процессов открывает перспективы для замещения традиционных катализаторов новыми более эффективными каталитическими системами, которые отвечают современным критериям эффективного катализа.

Структура и общее содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Чамкиной Е.С. построена традиционно и состоит из введения, где обоснованы актуальность поставленной задачи и выбор объектов исследования, обзора литературы, представляющего подробный анализ научной литературы по теме исследования, главы

обсуждения результатов, экспериментальной части, содержащей методики синтеза и описание физико-химических методов исследования. Завершают диссертацию заключение, выводы и список цитируемой литературы (159 источников).

Во **Введении** описаны актуальность, практическая и теоретическая значимость работы, сформулированы научная новизна, цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту, указаны степень достоверности, методология и методы исследования, личный вклад автора, число публикаций по теме диссертационного исследования, а также информация об апробации работы.

Литературный обзор представляет собой всесторонний анализ оригинальных публикаций и обзоров, посвященных проблемам химии сверхразветвленных полимеров и созданию композитов с наночастицами различной природы, особое внимание уделено магнитоотделяемым катализаторам на основе структур дендритного типа.

Глава **Обсуждение результатов** содержит восемь подразделов. В начале главы описан синтез сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров. Основное внимание уделено поиску закономерностей синтеза растворимых высокомолекулярных полимеров путем варьирования соотношения функциональностей, концентрации мономеров, времени реакции. Найдены условия реакции, при которых возможно получение высокомолекулярных сверхразветвленных полимеров, сохраняющих растворимость в широком круге органических растворителей. Далее автором с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса исследуется конверсия функциональных групп мономера A_6 для того, чтобы оценить, в скольких направлениях в среднем происходил рост дендритной макромолекулы. Было показано, что степень ветвления полимеров увеличивалась по мере увеличения доли мономера B_2 в системе. Молекулярная масса макромолекул была определена методом гель-проникающей хроматографии. Молекулярная масса полимеров увеличивалась с ростом концентрации мономеров, а также по мере увеличения доли мономера B_2 до достижения эквивалентного соотношения мономеров. Методами вискозиметрии, скоростной седиментации и динамического светорассеяния проведено исследование гидродинамических свойств одного из СРПФП и его фракций. Найдены степенные индексы в зависимости основных гидродинамических характеристик от молекулярной массы. Значение коэффициента $\alpha=0.45$ в

уравнении Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады является доказательством образования сверхразветвленных макромолекул. Экспериментально найденные значения характеристической вязкости, коэффициента седиментации и коэффициента диффузии согласуются с расчетными данными, полученными для модели сплюснутого эллипсоида с длиной оси вращения 0.55 нм, что позволяет судить о форме макромолекул СРПФП.

С помощью метода термогравиметрического анализа были исследованы термическая и термоокислительная стабильность СРПФП. Температура, соответствующая 10% потере массы полимеров в атмосфере аргона, составила 449-592°C, и зависела от структуры элементарного звена полимера. Высокая термостойкость пиридилфениленовых полимеров позволила использовать их в качестве стабилизирующих молекул в процессе высокотемпературного (285°C) синтеза наночастиц различной природы. Формирование НЧ Fe₃O₄, ZnO и Pd было подтверждено методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Размер наночастиц был определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Каталитическое тестирование цинксодержащих магнитных катализаторов в процессе жидкофазного синтеза метанола позволило заключить, что СРПФП обеспечивает превосходную стабилизацию наночастиц, при этом катализатор демонстрирует высокую активность и селективность. С целью увеличения каталитической активности автором была проведена дополнительная экспериментальная работа, связанная с допированием магнитных цинксодержащих катализаторов на основе СРПФП Ni, Co и Cr. Было установлено, что введение допирующего металла увеличило каталитическую активность катализаторов за счет увеличения числа кислородных вакансий.

В свою очередь, палладийсодержащие катализаторы были успешно протестированы в процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта, демонстрируя высокие показатели конверсии, активности, селективности, а также стабильности каталитических наночастиц. Для выявления влияния топологии полимера на каталитические характеристики НЧ Pd, в данной реакции были протестированы композиты на основе СРПФП и линейного полифенилхиноксалина. Сравнение результатов тестирования позволило сделать заключение об эффективной стабилизации НЧ и доступности каталитических центров для субстратов в случае использования разветвленного полимера. Повторное использование катализаторов после

магнитного отделения позволило судить о стабильности каталитических НЧ, сформированных в сверхразветвленном пиридилфениленовом полимере, а активность разработанных цинк- и палладийсодержащих каталитических нанокомпозитов в различных реакциях, позволяет надеяться на возможное замещение традиционных катализаторов синтеза метанола и фурфурилового спирта более эффективными системами.

В **Экспериментальной части** подробно описаны методики синтезов исходных соединений, мономеров А₆ и В₂, сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров, магнитных и каталитических наночастиц в присутствии СРПФП. Приведены условия экспериментов по установлению строения и состава, а также исследования магнитных, каталитических, гидродинамических характеристик соответствующих соединений. Описание методик синтеза позволяет полностью воспроизвести каждый эксперимент.

В **Заключении** изложены результаты выполненного исследования, сделаны выводы, представлены перспективы развития исследований в данной области. Выводы по диссертационной работе являются обоснованными, базируются на достоверных результатах и полностью соответствуют целям исследования. Работа изложена ясным языком и хорошо оформлена.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на 7 международных конференциях. Проведенная работа является завершенным научным исследованием, результаты которого могут быть полезны для ученых-исследователей, работающих в области синтеза полимеров, формирования полимерных композитов с участием каталитических и магнитных наночастиц, а также исследователям, работающим в области катализа. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Для нерастворимых полимеров не исследовано содержание золь-гель фракций. Знание данного соотношения способствует более полной оценке влияния соотношения мономеров и их концентрации на молекулярную массу и выход растворимых полимеров.

2. В работе не приведены рассуждения, почему в случае разложения Zn-содержащего прекурсора наблюдается образование наночастиц оксида цинка, в то время как при разложении Pd-содержащего прекурсора – наночастиц Pd. Кроме того, не упоминается, с чем связан относительно низкий выход растворимых пиридилфениленовых полимеров, который составляет 63-79%.

3. В экспериментальной части не пронумерована таблица на странице 96, на Рисунке 41 (страница 68) название осей координат приведено на английском языке.

4. Объем литературного обзора мог быть увеличен за счет подробного описания каталитических систем, использующихся на сегодняшний день в процессах синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

Высказанные выше замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и научную значимость проведенного исследования, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе результаты будут полезны для специалистов, работающих в области химии высокомолекулярных соединений, в частности, для ученых, чья область исследования связана с синтезом и изучением свойств сверхразветвленных полимеров. С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Е.С. Чамкиной «Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решена научная задача по разработке методов синтеза каталитических наноконструкций на основе сверхразветвленных

полимеров, что имеет существенное значения для химии высокомолекулярных соединений. По своему содержанию диссертационная работа соответствует направлениям исследования специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники») и полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Чамкина Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Работа рассмотрена на заседании коллоквиума кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (протокол от 16 марта 2022 года № 9).

Отзыв подготовили:

профессор кафедры химической
технологии пластических масс
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.х.н., доц.
+7 (499) 978-91-98, dyatlov.va@mail.ru

Валерий Александрович Дятлов

доцент кафедры химической
технологии пластических масс
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.х.н., доц.
+7 (499) 978-91-98, bilichenko@muctr.ru

Юлия Викторовна Биличенко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, тел.: +7 (499) 978-86-60,
ректор rector@muctr.ru



Чамкина, Ю.В. Биличенко

21.03.2022

Валерий Александрович Дятлов