

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 апреля 2022 г. № 5

О присуждении Чамкиной Елене Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения **принята к защите** 17 февраля 2022 г. (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Чамкина Елена Сергеевна, 10 октября 1991 года рождения, в 2015 году окончила с отличием Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», по специальности 240501.65 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» с присвоением квалификации «инженер».

В период подготовки диссертации соискатель Чамкина Елена Сергеевна работала в лаборатории Макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук в должности старшего лаборанта (2014-2015 гг.), инженера-исследователя (2015-2016 гг.), младшего научного сотрудника (2016-2021 гг.). С ноября 2021 года по настоящее время работает в должности научного сотрудника.

Диссертация выполнена в лаборатории Макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент, **Шифрина Зинаида Борисовна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория Макромолекулярной химии, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией.

Официальные оппоненты:

Махаева Елена Евгеньевна – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, профессор Кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета;

Кузнецов Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва, главный научный сотрудник лаборатории термостойких термопластов

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном и.о. ректора, доктором технических наук, профессором И.В. Воротынцевым, (заключение составлено Дятловым В.А., доктором химических наук, профессором кафедры химической технологии пластических масс и Биличенко Ю.В., кандидатом химических наук, доцентом кафедры химической технологии пластических масс) указала, что диссертационная работа Чамкиной Е.С. представляет собой завершённое систематическое исследование и вносит фундаментальный вклад в химию

высокомолекулярных соединений, а также имеет практическую значимость, состоящую в разработке новых конкурентоспособных каталитических систем. Работа Чамкиной Е.С. направлена на разработку метода синтеза новых растворимых сверхразветвленных пиридинсодержащих полимеров с высокой степенью ветвления. Жесткая разветвленная структура полимера способствует эффективной стабилизации магнитных и каталитических наночастиц в процессе формирования полимерных нанокомпозитов. Магнитная составляющая (Fe_3O_4) позволяет использовать катализаторы в нескольких каталитических циклах. Возможная модификация концевых групп сверхразветвленных полимеров позволяет использовать сформированные на основе полимеров композиционные материалы в различных областях науки, в том числе в катализе. По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Чамкина Елена Сергеевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Работа Чамкиной Е.С. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: 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».

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 7 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций. Работы по теме диссертации включают 3 статьи в журналах первого

квартеля и одну в журнале второго квартеля. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы Чамкиной (Серковой) Елены Сергеевны:

1. Kuchkina, N.V. Hyperbranched pyridylphenylene polymers based on the first-generation dendrimer as a multifunctional monomer / N.V. Kuchkina, M.S. Zinatullina, E.S. Serkova, P.S. Vlasov, A.S. Peregudov, Z.B. Shifrina // RSC Advances. - 2015. - V. 5. - № 120. - P. 99510-99516.
2. Baird, N. Enhancing the catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in a methanol synthesis: Identifying the key factors / N. Baird, Y.B. Losovyj, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, O.L. Lependina, M.G. Sulman, Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2017. - V. 9. - № 3. - P. 2285-2294.
3. Alibegovic, K. Efficient furfuryl alcohol synthesis from furfural over magnetically recoverable catalysts: Does the catalyst stabilizing medium matter? / K. Alibegovic, Y.B. Losovyj, M. Pink, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. - 2017. - V. 2. - № 20. - P. 5485-5491.
4. Gubarev, A.S. The Diels-Alder hyperbranched pyridylphenylene polymer fractions as alternative to dendrimers / A.S. Gubarev, A.A. Lezov, A.S. Senchukova, P.S. Vlasov, E.S. Serkova, N.V. Kuchkina, Z.B. Shifrina, N.V. Tsvetkov // Macromolecules. - 2019. - V. 52. - № 4. - P. 1882-1891.
5. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства сверхразветвленного пиридинсодержащего полифенилена в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, С.С. Сологубов, Е.С. Серкова, Н.В. Кучкина, З.Б. Шифрина // Журнал физической химии. - 2020. - Т. 94. - № 2. - С. 195-203.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- 1) От Долуды В.Ю., д.х.н., профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», доцента кафедры биотехнологии, химии и стандартизации. Отзыв содержит 2 вопроса, а именно, чем обусловлен

выбор каталитически активных металлов и возможно ли провести сравнение традиционных систем с промышленными аналогами?

2) От Зайцева С.Д., д.х.н., доцента, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», химический факультет. Отзыв положительный, вопросов и замечаний не содержит.

3) От Ефимовой А.А., к.х.н., доцента кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв содержит одно замечание. Ефимова А.А. отмечает, что в тексте автореферата отсутствует четкое обоснование выбора объектов исследования.

В отзывах на автореферат отмечено, что диссертационное исследование Чамкиной Е.С., направленное на разработку оптимального подхода к синтезу растворимых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров и формирование магнитоотделяемых катализаторов на их основе, является актуальным и значимым. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Диссертационная работа Чамкиной Е.С. обладает научной новизной и практической значимостью, заключающейся в возможности применения результатов исследования для формирования новых каталитических систем, а также для разработки технологии получения других ценных органических соединений на основе описанных каталитических систем.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что д.ф.-м.н., проф. Махаева Е.Е – специалист в области физики высокомолекулярных соединений, а также полимерных композиционных материалов; д.х.н., проф. Кузнецов А.А. – специалист в области синтеза сверхразветвленных полимеров поликонденсационным методом; РХТУ имени Д.И. Менделеева – один из

ведущих многопрофильных химико-технологических высших учебных заведений, в котором проводятся исследования в области химии высокомолекулярных соединений, в том числе сверхразветвленных полимеров, синтеза наночастиц, а также каталитические исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

предложена оригинальная методика синтеза серии новых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров по реакции Дильса-Альдера. В качестве мультифункционального мономера A_6 был выбран пиридилфениленовый дендример 1-й генерации с шестью ацетиленовыми группами на периферии; **найлены** оптимальные условия синтеза высокомолекулярных полимеров с высокой степенью ветвления; сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры впервые использовали для стабилизации магнитных (Fe_3O_4) и каталитических (Pd, ZnO) наночастиц; **доказана** эффективность каталитических систем, полученных на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера, в двух каталитических процессах: реакции синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

Теоретическая значимость исследования состоит в выявлении закономерностей синтеза сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров на основе высокофункционального мономера дендритного типа (A_6) для получения полимеров с высокой степенью ветвления. Показано, что путем изменения условий реакции можно варьировать молекулярную массу полимеров и влиять на их архитектуру. Продемонстрирована возможность создания активных каталитических систем на основе разработанных сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров. Полученные знания имеют важное значение для развития химии высокоразветвленных полимеров и формирования функциональных нанокомпозитов на их основе.

Практическая значимость проведенного исследования заключается в разработке новых эффективных магнитоотделяемых каталитических систем на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера и наночастиц

металлов (Pd) и оксидов металлов (ZnO) для двух каталитических процессов: синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Сверхразветвленная структура полимера способствует лучшему доступу субстратов к каталитическим частицам и препятствует агрегации наночастиц, обеспечивая достижение высоких показателей активности и стабильности каталитической системы. Наночастицы магнетита, стабилизированные матрицей полимера, способствует легкому магнитному отделению катализатора от продуктов реакции и его многократному использованию.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современных физико-химических методов исследования: спектроскопии ЯМР, динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, элементного анализа, термогравиметрического анализа, аналитического ультрацентрифугирования и вискозиметрии, – а также согласованностью результатов, полученных из независимых экспериментов; идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных методам синтеза сверхразветвленных полимеров и получению каталитических наноконкомпозитов, который был проведен в литературном обзоре.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе научной литературы, выполнении экспериментальной работы, обсуждении полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Почему в случае цинксодержащих катализаторов частицы цинка находятся на поверхности магнетита, а в случае палладийсодержащих катализаторов Вы видели частицы палладия отдельно, не связанные с частицами магнетита?
2. Можете ли Вы контролировать концентрацию и размер наночастиц? Каталитическая активность Вашей системы должна зависеть от этих параметров.
3. Выбор дибензилового эфира в качестве растворителя в процессе синтеза наночастиц обусловлен только температурой кипения или Вы пробовали другие

растворители, но дибензиловый эфир по каким-то параметрам давал лучшие результаты?

4. Приведен большой объем экспериментальных данных (характеристическая вязкость, молекулярная масса, полидисперсность и др.) для синтезированных при разных условиях полимеров с разными мостиковыми группами бисциклопентадиенона, но влияние вида мономера не обсуждается.

5. Стр. 67 диссертации «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.

6. В диссертации и в автореферате обойден вопрос о механизме взаимодействия вводимых ацетилацетонатных комплексов металлов с пиридилными группами сверхразветвленного 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?

7. 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?

8. В тексте автореферата отсутствует четкое обоснование выбора объектов исследования. Автор объясняет, почему работает со сверхразветвленными полимерами, но не уточняет, почему выбран именно пиридилфениленовый полимер.

Соискатель Чамкина Е.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. В случае цинксодержащих катализаторов при разложении ацетилацетоната цинка образуется оксид цинка. Поскольку на магнитной составляющей есть кислородные вакансии, оксиду цинка выгодно образовываться на поверхности частиц магнетита. В случае палладийсодержащих катализаторов образуется не

оксид палладия, а наночастицы палладия (0). Наночастицы находятся в полимерной матрице, но не на поверхности Fe_3O_4 .

2. Увеличение соотношения ацетилацетонат железа : полимер приводило к агрегации наночастиц. Мы использовали оптимальное соотношение, при котором образовывались наночастицы воспроизводимого размера. Размер частиц не варьировали. Конечно, чем меньше частица, тем больше ее активность, но тем она более склонна к агрегации.

3. Выбор дибензилового эфира обусловлен тем, что он является высококипящим растворителем, позволяющим проводить реакцию высокотемпературного разложения ацетилацетонатов металлов. Другие растворители в работе не использовали.

4. Тип мономера В2 влиял на молекулярную массу образующихся полимеров. В случае мономера с бензофеноновым центральным фрагментом молекулярная масса полимера была в два раза выше, чем в остальных случаях, что определялось более высокой реакционной способностью данного мономера.

5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является методом оценки электронного состояния металлов и определения относительной концентрации металлов на поверхности композита, а метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФА) позволяет оценить качественный и количественный состав композита в объеме. Это разные методы.

6. По данным термогравиметрического анализа в инертной атмосфере при 190°C ацетилацетонат железа начинает разлагаться до ацетона и $\text{Fe}(\text{acac})_2$. В момент отщепления первого ацетилацетонатного лиганда происходит координация атома железа с пиридиновым фрагментом полимера. Поскольку этот комплекс мы не выделяли из реакционной смеси, мы не могли определить его константу устойчивости. По данным ТГА ацетилацетонат железа разлагается до начала образования наночастиц магнетита. Формирование наночастиц оксидов металлов подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии.

7. При исследовании гидродинамических свойств было обнаружено, что экспериментальные зависимости характеристической вязкости, константы седиментации и коэффициента диффузии от молекулярной массы коррелируют с

соответствующими зависимостями этих характеристик от молекулярной массы для мономера А6, а также других пиридилфениленовых дендримеров, которые мы исследовали ранее.

8. Выбор сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров в качестве объектов исследования обусловлен тремя основными факторами: 1) жесткой структурой полимера, которая обеспечивает одновременно хорошую стабилизацию наночастиц и доступ субстратов к каталитическим центрам; 2) наличием пиридиновых фрагментов, которые способствуют координации металлов в процессе синтеза катализаторов; 3) высокой термической стабильностью полимера, которая расширяет область практического применения и определяет возможность проведения синтеза наночастиц методом высокотемпературного разложения ацетилацетонатов металлов.

На заседании 20 апреля 2022 г. диссертационный совет принял решение: за разработку подхода к синтезу растворимых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров на основе шестифункционального мономера, способствующего развитию химии высокомолекулярных соединений, а также за разработку эффективных магнитоотделяемых каталитических систем на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера для синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта присудить Чамкиной Е.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 19, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель заседания диссертационного
совета 24.1.161.02, д.х.н., профессор

Серенко Ольга Анатольевна

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломоина Наталия Михайловна

20. 04. 2022 г.

