

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук



Егоров М.П.

июня

2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Тарасенкова Александра Николаевича «Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Тарасенкова А.Н. развивает актуальное направление химии синтетических полимеров – разработку методов синтеза функциональных полимерных матриц, обладающих необходимым комплексом свойств для получения на их основе композитов «металл-полимер». Стабилизируемые подобными матрицами металлические частицы нанометрового размера располагают большим потенциалом применения в различных областях науки и техники. Перечень применяемых с этой целью сверхразветвленных полимеров и дендримеров, в данной работе предлагается дополнить серусодержащими сверхразветвленными карбосилановыми полимерами как нерегулярного, так и регулярного (дендримеры) строения, синтезированными с использованием тиол-ен реакции.

Новизна работы заключается в адаптации тиол-ен химии для модификации полиаллильных карбосилановых макромолекул относительно большой молекулярной массы тиолами, различающимися функциональностью и объемом органического фрагмента макромолекулы. Развитый подход позволил синтезировать сравнительный ряд полимеров, различающихся параметрами экранирования атомов серы. Это, в свою очередь, позволило получить достоверные данные о наличии корреляции между строением их макромолекул и степенью экранирования тиоэфирных групп с одной стороны и их способностью стабилизировать металлические наночастицы с другой, а

также оценить потенциальную возможность их применения в качестве упомянутых функциональных материалов.

Диссертация Тарасенкова А.Н. состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, насчитывающего 254 ссылки на литературные источники. Текст диссертации изложен на 169 страницах и содержит 87 рисунков и 7 таблиц.

В литературном обзоре достаточно подробно изложена характеристика тиол-ен реакции и областей ее применения в синтетической химии. Систематизирована литература по применению гидротиолирования для синтеза серусодержащих сверхразветвленных полимеров и дендримеров. В отдельном разделе приводится анализ литературы по применению таких полимеров для стабилизации наноразмерных металлических частиц.

В экспериментальной части приведено подробное описание методик получения промежуточных и конечных соединений, а также методы комплексования и восстановления солей металлов в присутствии полимеров. Приведены доказательства химического строения полученных продуктов и методы их исследования.

В главе «Обсуждение результатов» приводится детальное описание и анализ полученных данных, даны исчерпывающие характеристики выбранного метода гидротиолирования и синтеза карбосилановых тиолов на основе использованных в работе коммерчески доступных тиолов. Автор продемонстрировал владение современными синтетическими методами, применяемыми в кремнийорганической химии. Подобранные условия позволили получить целевые продукты с высокими выходами и исключить стадию препаративной очистки веществ. Автор в своей работе использовал ряд тиолов различного строения и осуществил синтез многих полимеров. В ходе этой работы была продемонстрирована возможность успешной модификации предварительно синтезированных матриц регулярного и статистического строения тиолами с различным объемом органического радикала. Таким образом были показаны возможности тиол-ен химии для наращивания генераций и «сборки» дендримеров, а совместное гидротиолирование меркаптанами с различным объемом органической группы показало возможность контроля степени экранирования атомов серы в макромолекуле. Полученные объекты были достаточно подробно охарактеризованы посредством изучения их молекулярных и теплофизических характеристик. На следующем этапе работы была показана комплексообразующая и стабилизирующая способность полученных серусодержащих полимеров. Установлено образование комплексов серусодержащих макромолекул с хлоридом меди (II) и азотнокислого

серебра, при этом показано влияние среды на интенсивность и характер комплексования, а также выявлено влияние экранирования атомов серы на его стехиометрию. С использованием современных методов показана эффективность стабилизации наноразмерных металлических частиц полученными системами. При этом прослеживается влияние экранирования атомов серы, молекулярной организации и условий комплексования на размер стабилизируемых частиц меди. Продемонстрирована возможность экстракции ионов серебра из воды в органическую фазу и зависимость размера получаемых наночастиц от условий восстановления соли серебра.

Отдельно стоит отметить приведенные в работе данные по одному из возможных практических применений серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров – в качестве сред для получения магнитореологических жидкостей. В рамках данного исследования были изучены их реологические свойства, выявившие эффект повышения энергии активации их вязкого течения при введении тиоэфирных фрагментов в структуру полимеров, а также изучено поведение магнитных композиций на их основе при воздействии внешнего магнитного поля.

Рецензируемая работа не лишена определенных недостатков, в числе которых можно отметить следующие:

1. Рис. 3.5: не вполне понятно, зачем на этой схеме и в тексте приведена схема получения метилдигексилсилана.
2. На рис. 3.12 двумерные ЯМР спектры приведены в масштабе, практически исключающим возможность удостовериться в точности их интерпретации.
3. На спектре ЯМР-¹H целесообразно было бы привести интегральные интенсивности сигналов.
4. Для удобства чтения работы следовало бы приводить таблицы, о которых идет речь в тексте, сразу же вслед за обсуждением приведенных в них данных; например, текст на стр.108, а таблица 3.2 на стр. 113.
5. Следовало бы привести, если таковые имеются, значения констант комплексов с хлоридом меди (II).
6. В тексте диссертации, как, впрочем, в любой другой, встречаются опечатки. Стиль изложения некоторых фрагментов диссертации еще не вполне совершенен.

Вместе с тем, несмотря на сделанные замечания, работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном

уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, и, безусловно, имеет научную и практическую значимость.

Основные выводы диссертации имеют не вызывающее сомнений экспериментальное подтверждение. Автореферат в полной мере отражает содержание работы. Основные положения диссертации опубликованы в открытой печати и прошли апробацию на Российских и Международных конференциях. Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию новых функциональных материалов (ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИВС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, МГУ МИТХТ и др.).

Таким образом, диссертация Тарасенкова А.Н. «Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и по своей актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов и практическому значению удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а её автор, Тарасенков Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук,
зам. директора ИОХ РАН,
зав. лабораторией химии полимеров
ИОХ РАН

Сахаров Алексей Михайлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7(499) 137-29-44

Эл. почта: SECRETARY@ioc.ac.ru

www.zioc.ru

Подпись А.М. Сахарова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец И.К.