

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Тарасенкова Александра Николаевича «Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Синтез новых высокомолекулярных соединений различной архитектуры, изучение их физико-химических свойств, важных для практического использования, изучение зависимостей структура-свойство являются основными и не теряющими своей актуальности подходами в развитии современной химии высокомолекулярных соединений, направленными на поиск и создание новых полимерных и композиционных материалов. Диссертационная работа А.Н. Тарасенкова представляет собой исследование, использующее вышеперечисленные подходы, для решения задачи получения и стабилизации наноразмерных металлических нульвалентных кластеров переходных металлов. Эта задача является одной из важнейших и актуальных в современной активно развивающейся области науки – нанотехнологии. Один из главных подходов, развитых в диссертации, – применение тиол-еновой химии для получения новых функциональных макромолекул, содержащих атомы серы с различной степенью пространственного экранирования. Развитие тиол-еновой химии, как “click” реакции, является одной из актуальных тенденций в современном синтезе макромолекул различной архитектуры. Таким образом, вышеперечисленное свидетельствует о несомненной теоретической и практической **актуальности** диссертации А.Н. Тарасенкова.

Привлекательной и интересной представляется логика построения научного исследования, проведенного диссертантом. В качестве исходных соединений выбраны полиаллильные карбосилановые сверхразветвленные полимеры и дендримеры, методы синтеза которых хорошо отработаны в исследованиях, проводимых под руководством А.М. Музафарова. Благодаря наличию двойных связей, они являются удобными объектами для тиол-еновых реакций. Задавая строение поликарбосилановой матрицы и тиол-содержащего реагента, удается синтезировать широкий ряд макромолекул регулярного и нерегулярного строения с различным расположением и пространственным экранированием атомов серы, тем самым создавая богатые возможности для изучения зависимостей структура-свойство. И в первую очередь изучение влияния строения макромолекул на их возможности в контроле размера и стабилизации наноразмерных нульвалентных кластеров переходных металлов. Именно атомы серы, являясь своего рода активными центрами, обеспечивают предварительное связывание макромолекул с

неорганическими солями, дальнейшим восстановлением которых в полимерной матрице получают частицы нульвалентных металлов, защищенные макромолекулами от агрегации.

Диссертационная работа А.Н. Тарасенкова построена по традиционной схеме и состоит из введения (4 страницы), литературного обзора (49 страниц), экспериментальной части (23 страницы), обсуждения результатов (59 страниц), выводов (2 страницы), списка цитируемой литературы (из 254 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов). Общий объем диссертации 169 страниц машинописного текста, включая 86 рисунков и 7 таблиц.

Литературный обзор написан по теме диссертации и снабжает читателя необходимыми литературными данными по всем аспектам проведенного диссертантом исследования. Он состоит из шести разделов. Первые три небольших раздела посвящены общей характеристике тиол-ен реакции (1 раздел), основным областям ее применения (2 раздел) и исследованиям, направленным на поиск новых катализаторов тиол-ен реакции (3 раздел). В самом большом по объему разделе (4-ом) анализируется применение тиол-ен химии в синтезе полимеров сверхразветвленной структуры. Отдельно рассматриваются литературные данные по синтезу статистических сверхразветвленных (СР) полимеров и дендримеров. В синтезе статистических СР полимеров выделяются проблемы применения тиол-ен химии в различных направлениях: для получения исходных мономеров, в постполимеризационной модификации, в формировании непосредственно структуры статистических СР полимеров, а также в синтезе статистических СР силоксановых полимеров. В подразделе синтеза дендримеров описывается применение тиол-ен химии для модификации и формирования структуры дендримеров. В довольно большом 5 разделе литобзора анализируются литературные данные по стабилизации металлических наночастиц с помощью меркаптодендронов, серусодержащими статистическими полимерами и дендримерами.

Обзор написан понятным языком, хорошо структурирован, содержит большой объем информации и достаточно аналитичен, свидетельствует о высокой эрудиции и научной подготовке автора. В конце обзора даны выводы, обосновывающие выбранные А.Н. Тарасенковым направления собственных исследований.

Экспериментальная часть содержит описание исходных реагентов и методов исследований, среди которых ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопия, ГПХ, ДСК, ТГА, препаративная хроматография, метод универсальной калибровки для определения гидродинамических радиусов и средневязкостных молекулярных масс полимеров, а также ЭПР, ПЭМ и ДСР. Описаны методы измерения реологических характеристик и изучения магнитореологических свойств. Приведены подробные методики синтеза широкого круга

соединений (39 соединений) с описанием их ЯМР спектров и данных элементного анализа, что свидетельствует о **высоком уровне исследований и надежности получаемых данных.**

В третьей главе диссертации представлены собственные результаты диссертанта и их обсуждение. Главу можно условно разделить на 2 части: синтез объектов исследования и изучение их свойств.

Из семи разделов «Обсуждения результатов» четыре посвящены синтезу серусодержащих СР карбосилановых полимеров и дендримеров. Синтетическая часть производит очень хорошее впечатление, так как представляет молекулярный дизайн высокого уровня с получением макромолекул сложной архитектуры. Для введения серусодержащих фрагментов в макромолекулы диссертант использует коммерчески доступные функциональные тиолы и тиолы, содержащие алкильные радикалы различной длины, а также специально синтезирует два карбосилановых тиола в виде дендронов 1^й и 2^й генераций по кремнию. Для получения тиолов в работе с хорошим результатом использованы реакции радикального гидротииолирования тиоуксусной кислотой, либо нуклеофильное замещение галогеналкилов солями тиоуксусной кислоты и последующее восстановление тиоацетокси-прекурсоров литийалюмогидридом. Радикальное гидротииолирование инициировали УФ-облучением, что обеспечивало протекание реакции при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов и практически отсутствием побочных процессов. Это очень важно, учитывая сложную структуру объектов исследования.

Первоначально диссертантом была отработана стратегия введения атомов серы во внутреннюю сферу дендритной структуры на дендримерах. С использованием исходных полиаллильных карбосилановых дендримеров 1^й, 3^й и 6^й генераций, синтезированных ранее, было показано, что подбором условий присоединения тиолов к двойным связям (главным образом, по радикальному механизму с УФ-иницированием), а также изменяя строение тиола, можно не только вводить атомы серы в структуру дендримера, но и наращивать генерации карбосилановых дендримеров. Существенно, что при этом удается получать чистые продукты простым переосаждением из спирта, избегая использования препаративной хроматографии.

Далее был получен большой ряд новых статистических СР серусодержащих поликарбосиланов путем модификации тиолами СР полиаллилкарбосилана, методика синтеза которого была разработана ранее. Особенность такого полиаллилкарбосилана заключается в простоте синтеза (в отличие от дендримеров), а также в наличии трех типов звеньев: дендритных, линейных и концевых, при мономодальном ММР. С помощью

радикального гидротииолирования коммерчески доступными тиолами и специально синтезированными карбосилановыми тиолами-дендронами (см выше) были разработаны методики синтеза и получен ряд новых серусодержащих СР поликарбосиланов с различными радикалами при атоме серы, а также с различной степенью экранирования серусодержащих слоев. Различная степень экранирования достигалась не только взаимодействием с тиолами различного строения, но также путем неполного присоединения объемных тиолов-дендронов к полиаллилкарбосилану и последующим присоединением декантиола к оставшимся двойным связям полимерной матрицы. Кроме того, был синтезирован ряд новых децил-концевых поликарбосиланов, один из которых содержал децил-радикал в тиоэфирной группе, другой – в диметилсилильной, а третий – гибридный – примерно поровну тиоэфирных и диметилсилильных. Таким образом, в синтетической части работы был создан большой ряд сверхразветвленных полимерных объектов с различной формой и размером заместителя у атома серы и показана возможность контроля степени экранирования атомов серы в поликарбосиланах. Это создавало хорошие предпосылки для изучения влияния строения полимеров на их свойства.

В первую очередь были подробно изучены молекулярные и теплофизические свойства синтезированных полимеров и дендримеров. Использованы методы светорассеяния, ГПХ, универсальной калибровки по характеристической вязкости, ДСК. Показано влияние тиоэфирной связи на конформационное поведение макромолекул в растворе, выражающееся в различиях теоретических и реальных значений молекулярных масс, гидродинамического радиуса и т.п. Определено, что термическая и термоокислительная стабильность серусодержащих полимеров ниже, чем поликарбосиланов. Показано, что варьируя тип заместителя при атоме серы, а также содержание тиодецильных фрагментов и др. факторы, можно влиять на термостабильность и получать аморфно-кристаллические полимеры.

Большой объем исследований проведен в связи с изучением комплексообразующей и стабилизирующей способности синтезированных полимеров и дендримеров, т.к. именно это являлось одной из главных задач диссертационной работы. Методами оптической спектрофотометрии и ЭПР изучено влияние строения полимеров на их комплексование с хлоридом меди (II) в различных растворителях. Показано, что степень насыщения внутренней сферы полимеров ионами металла зависит от молекулярной архитектуры, плотности внешнего экранирующего слоя и способа формирования комплекса полимер-соль металла. Восстановлением хлорида меди боргидридом натрия в присутствии синтезированных серусодержащих полимеров и дендримеров в различных растворителях

были получены нанокомпозиты полимер- Cu^0 . Методами УФ, ЭПР и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были изучены полученные нанокомпозиты. Найдено, что, меняя молекулярную архитектуру (дендримеры или статистические СР полимеры), степень экранирования атомов серы и условия получения композита, можно изменять размер металлических наночастиц в композите от 1.66 до 41 нм.

Показана также способность растворов синтезированных полимеров экстрагировать ионы серебра из водного раствора нитрата серебра. В зависимости от способа восстановления экстрагированных ионов серебра (УФ-восстановление или с помощью NaBH_4) и типа растворителя получают наноразмерные кластеры с частицами Ag^0 различного размера.

Изучены реологические свойства синтезированных серусодержащих СР поликарбосиланов. Найдено, что введение атома серы оказывает влияние на реологическое поведение полимеров, увеличивая вязкость и энергию активации вязкого течения, особенно в случае коротких концевых групп.

Учитывая сродство к металлам у синтезированных полимеров, они были использованы в качестве основы для создания магнито-реологических жидкостей (МЖ) с магнитным наполнителем - карбонильным железом (3-5 мкм). Найдено, что в магнитном поле наблюдается значительный рост вязкости испытанных МЖ с появлением предела текучести 30 кПа, что соответствует пределам текучести коммерческих МЖ.

Таковы наиболее существенные результаты, демонстрирующие несомненную **новизну** диссертации А.Н. Тарасенкова.

Выполненная А.Н. Тарасенковым диссертационная работа имеет несомненное теоретическое и практическое значение для современной химии высокомолекулярных соединений и материаловедения. В ней разработаны подходы и методы введения атомов серы в структуру сложных макромолекул – СР карбосилановых полимеров и дендримеров с высоким выходом целевых продуктов. Выполненная работа предьявляет доказательства существенного влияния введения атомов серы в СР поликарбосиланы на целый комплекс их свойств, и в первую очередь на способность стабилизировать металлические наночастицы, а также на эффективность их использования в качестве МЖ. Научные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений и материаловедения.

Автореферат диссертации изложен на 25 страницах. Его текст достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Принципиальных замечаний к работе нет. Можно лишь отметить следующее.

В экспериментальной части довольно скупо описаны методы исследований с помощью ЭПР, ДСР, отсутствует описание элементного метода анализа. Там же в спектральных характеристиках новых статистических серусодержащих СР поликарбосиланов не лишним было бы привести данные ^{13}C и ^{29}Si ЯМР и/или ИК-спектров.

При обсуждении синтеза серусодержащих статистических СР поликарбосиланов в некоторых случаях упоминается о радикальной сшивке и возможном образовании дисульфидов. Неплохо было бы оценить долю этих реакций.

При изучении молекулярных характеристик синтезированных СР полимеров различными методами (ГПХ, ДСР, УК) получены довольно противоречивые результаты. Интересно было бы сравнить аналогичные данные для синтезированных дендримеров и более подробно обсудить возможные причины полученных результатов.

Было бы интересным изучение стабильности получаемых нанокомпозитов во времени. Это могло бы подчеркнуть достоинства выполненной работы.

В выводе 5 указывается, что «серусодержащие поликарбосиланы... использованы ...в качестве основы магнитных жидкостей с уровнем магнитного отклика... соответствующем значениям у лучших известных аналогов, превосходя их при этом по стабильности композиции к расслаиванию». В тексте диссертации не приведены данные о стабильности полученных композиций к расслаиванию.

Указанные замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее высокую оценку, научную и практическую значимость. А.Н. Тарасенковым выполнена большая по объему работа, требующая экспериментального мастерства при синтезе и выделении сложных полимерных соединений, изучении их свойств и высокой научной квалификации для понимания и трактовки полученных результатов. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в отечественном и 1 статья в зарубежном химических журналах, рекомендованных ВАК; доложены на 3 российских и 2 международных конференциях. Заявленная А.Н. Тарасенковым в его диссертационной работе научная новизна является обоснованным фактом, выводы достаточно четко сформулированы и доказаны, получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для фундаментальной науки и практическую перспективность.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Александра Николаевича Тарасенкова «Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров», является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных

результатов, степени обоснованности выводов, объему выполненных исследований, уровню апробаций и публикаций основных положений в открытой печати полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемых к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (п. 1, 4 формулы специальности и п. 4,7 области исследований): разработаны методы синтеза и получены новые серусодержащие сверхразветвленные карбосилановые полимеры и дендримеры с различной степенью экранирования атомов серы, в том числе модификацией полиаллилкарбосиланов; синтезированы новые нанокompозиты с Cu^0 и Ag^0 ; показана возможность использования их для комплексообразования с солями меди, а также экстракции ионов серебра из водных растворов; в качестве основы для получения магнитных жидкостей; изучены их реологические свойства.

Автор диссертационной работы Тарасенков Александр Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук (специальность 02.00.13 нефтехимия), доцент, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Грингольц Мария Леонидовна

119991 г. Москва, Ленинский пр., 29, gringol@ips.ac.ru, тел. 8(495)9554280

Подпись Грингольц М.Л. заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, кандидат химических наук

www.ips.ac.ru



И.С.Калашникова

13.06.17