

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Кулебякиной Алевтины Игоревны,  
кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории полимерных материалов  
Курчатовского комплекса НБИКС-технологий  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
123182 Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.  
тел. 8(499)196-92-96, Kulebyakina\_AI@rrcki.ru

на диссертационную работу Тарасенкова Александра Николаевича  
«СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ  
КАРБОСИЛАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ»,

представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности:  
02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

В настоящее время исследования, связанные со стабилизацией наночастиц металлов в растворе развиваются высокими темпами, так как такие частицы используются в медицине и химическом катализе. Одним из подходов к получению наночастиц металлов является их стабилизация с помощью функциональных сверхразветвленных макромолекул регулярного и нерегулярного строения. На первом этапе получают комплексы ионов металлов с активными центрами макромолекул (атомы с неподелённой электронной парой), затем комплексы восстанавливают с образованием нульвалентных кластеров. Варьируя молекулярную архитектуру полимеров можно регулировать размеры получаемых наночастиц металлов. Таким образом, синтез сверхразветвленных поликарбосилановых полимеров различного строения и исследование влияния молекулярной архитектуры на способность стабилизировать наночастицы металлов является актуальной задачей.

В диссертационной работе Тарасенкова А.Н. с использованием тиол-ен химии для введения серусодержащих алифатических заместителей был впервые синтезирован широкий ряд сверхразветвленных поликарбосилановых статистических полимеров и дендримеров с различной степенью пространственного экранирования атомов серы и показано влияние строения сверхразветвленных полимеров на молекулярные и физико-химические характеристики полимеров. Проведено исследование комплексообразующей способности полученных полимеров относительно ионов меди и серебра в зависимости от степени экранирования атомов серы, показано влияние строения сверхразветвленных поликарбосилановых полимеров и условий получения наночастиц металлов на их

размеры. Описанные выше результаты составляют научную новизну диссертационной работы.

Диссертация Тарасенкова А.Н. построена по схеме, соответствующей ГОСТ 7.0.11-2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления» и включает следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты работы и их обсуждение, заключение и выводы, список используемых сокращений, перечень цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 169 страницах, а список цитируемой литературы включает 254 ссылки.

Основная часть литературного обзора посвящена описанию механизмов тиол-ен реакций, их применению в синтезе и постполимеризационной модификации сверхразветвленных полимеров и дендримеров, рассмотрены катализаторы для проведения тиол-ен реакций. Отдельный раздел посвящен стабилизации металлических наночастиц. Меркаптодендроны, серусодержащие сверхразветвленные статистические полимеры и дендримеры эффективно стабилизируют наночастицы золота, серебра, меди, палладия, сульфида и селенида кадмия.

Экспериментальная часть диссертационной работы Тарасенкова А.Н. включает описание исходных реагентов, методов исследования, методик получения соединений (карбосилановых тиолов, серусодержащих карбосилановых дендримеров, серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов), методик получения и исследования комплексов сверхразветвленных полимеров с ионами металлов, методик восстановления комплексов и получения наночастиц металлов, методики получения магнитных жидкостей. К несомненным достоинствам диссертации стоит отнести тот факт, что кроме аккуратно выполненной большой синтетической работы соискатель использовал широкий комплекс современных физико-химических методов анализа данных, таких как ЯМР-спектроскопия, УФ и ИК-спектроскопия, вискозиметрия, хроматография, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод ЭПР, просвечивающая электронная микроскопия и т.д.

Обсуждение результатов включает в себя семь разделов. Первый раздел посвящен описанию метода проведения тиол-ен присоединения. Автор описывает особенности проведения реакции по радикальному механизму и обосновывает выбор фотосенсибилизатора. Второй раздел посвящен синтезу карбосилановых тиолов, представляющих собой дендроны первой и второй генерации, которые наряду с коммерчески доступными меркаптанами в дальнейшем были использованы для получения сверхразветвленных полимеров с различной степенью пространственного экранирования атомов серы. Третий раздел описывает получение серусодержащих карбосилановых

дендримеров. Тарасенкову А.Н. удалось модифицировать серусодержащими заместителями с различной пространственной конфигурацией карбосилановые дендримеры не только нулевой и первой генерации, но и достаточно высокой третьей и шестой, что является несомненным достоинством работы. Четвертый раздел посвящен получению серусодержащих сверхразветвленных статистических поликарбосилановых полимеров. Модификацией сверхразветвленного полиаллилкарбосилана тиолами по радикальному механизму был получен ряд из одиннадцати полимеров с различной степенью пространственного экранирования атомов серы. В том числе для изучения влияния тиоэфирных групп на физико-химические свойства полимеров были синтезированы децил-концевые полимеры, в которых атом серы заменен на атом кремния частично или полностью. Пятый раздел посвящен изучению молекулярных и теплофизических характеристик серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и дендримеров. В этом разделе диссертант проводит анализ влияния серусодержащего заместителя на характеристическую вязкость, молекулярную массу и радиус сверхразветвленных статистических поликарбосиланов. Температуры фазовых переходов и термического разложения сверхразветвленных поликарбосиланов статистического и регулярного строения зависят от типа серусодержащего заместителя, в частности температура разложения модифицированных поликарбосиланов ниже, чем исходного полиаллилкарбосилана. Шестой раздел посвящен исследованию комплексообразующей и стабилизирующей способности полученных серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и дендримеров. Диссертант изучал комплексообразование синтезированных полимеров с хлоридом меди (II) и нитратом серебра в различных средах и показал, что эффективность связывания зависит от растворителя. Стехиометрический состав комплекса определяется строением полимера и степенью экранирования атомов серы. Восстановление комплексов приводит к появлению пика плазмонного резонанса на УФ-спектрах, что свидетельствует об образовании наночастиц металлов. Размер наночастиц металлов зависит от растворителя, способа восстановления комплекса, строения полимера. Седьмой раздел посвящен исследованию реологических свойств серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и магнитных композиций на их основе. Автор получал магнитные жидкости на основе серусодержащих поликарбосиланов и карбонильного железа и исследовал магнитореологические и динамические свойства магнитных композиций.

Полученные в диссертационной работе результаты могут служить основой для разработки новых систем стабилизации наночастиц металлов. Статистические сверхразветвленные серусодержащие поликарбосиланы с различной плотностью

поверхностного слоя обладают хорошей комплексообразующей и стабилизирующей способностью и при этом проще и дешевле в получении, чем дендримерные аналоги, что позволяет их рассматривать как наиболее перспективные полимерные системы с точки зрения практического применения.

В то же время диссертация не лишена недостатков. Так в литературном обзоре, несмотря на его существенный объем и большое количество литературных источников, хотелось бы видеть больше анализа прочитанного материала, а не только изложение экспериментальных результатов. Кроме того, кажется необходимым добавить раздел, посвященный магнитным жидкостям, которые диссертант в своей работе получает.

В качестве небольшого замечания к экспериментальной части хочется отметить необходимость обосновать, почему при определении средневязкостной молекулярной массы сверхразветвленных полимеров в уравнении Марка-Куна-Хаувинка использованы константы  $\alpha$  и  $k$  для полистирола, имеющего принципиально иное строение.

В автореферате на странице 3 и в тексте диссертации автор утверждает, что статистические сверхразветвленные серусодержащие поликарбосиланы имеют структуру «ядро-оболочка» аналогично дендримерным аналогам, однако этот факт требует доказательств и более подробного обсуждения.

В разделе 3.5. диссертант приводит достаточно большой массив данных, касающихся молекулярных и теплофизических характеристик полимеров, не все из них он обсуждает. Так, например, остался без внимания тот факт, что по данным ТГА многие полимеры разлагаются ступенчато. Или не обсуждается тот факт, что сверхразветвленный полиаллилкарбосилан в среде аргона разлагается при более низкой температуре, чем на воздухе, хотя должно быть наоборот.

Раздел 3.5.1. диссертации называется «Молекулярные характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров», однако молекулярные характеристики серусодержащих дендримеров в изложении отсутствуют.

В таблице 3.2. приведены значения гидродинамического радиуса синтезированных сверхразветвленных поликарбосиланов, определенные методом динамического светорассеяния (ДСР) с точностью до сотых долей нанометра, однако точность таких измерений вызывает большие сомнения.

В таблице 3.6 диаметр наночастиц меди определен методом ДСР, однако остается неясным, что в данном случае рассеивает, наночастицы металла или комплекс как целое, мне кажется, второй вариант наиболее вероятен. Кроме того точность измеренных значений до сотых долей нанометра опять вызывает сомнения. Диаметр частиц меди, стабилизированных сверхразветвленными карбосилановыми полимерами с сильно

экранированными атомами серы, составил по данным ДСР 29 и 41 нм, однако максимум плазмона при этом смещается в противоположные стороны для этих двух образцов по сравнению с его положением для нанометровых частиц меди. По-видимому, ДСР не подходящий метод для оценки размеров наночастиц металлов, а эти измерения корректнее проводить из микрофотографий ПЭМ.

На рисунке 3.35, где представлен средний диаметр наночастиц меди, вычисленный из микрофотографий ПЭМ, точность измерений сотые доли нанометра кажется неправдоподобной.

В выводах автор указывает, что магнитные жидкости, полученные на основе серосодержащих поликарбосиланов, характеризуются высокой стабильностью к расслаиванию, по сравнению с известными аналогами, однако никаких результатов, подтверждающих это, в диссертации нет.

В качестве пожелания хотелось бы предложить дополнить экспериментальные данные, например, рентгеноструктурным анализом как синтезированных полимеров, так, возможно, и комплексов. Это позволило бы более обстоятельно говорить о наблюдаемых фазовых переходах и строении полимеров и их комплексов. Кроме того хотелось бы иметь данные об эффективности включения наночастиц металлов в полимерную матрицу, т.к. это важный фактор для практического применения таких систем.

Что касается оформления диссертации, то оно, безусловно, хорошее и выполнено согласно требованиям ГОСТ. Публикации (4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов) и автореферат адекватно отражают содержание работы.

Указанные выше замечания не снижают общей высокой оценки представленной диссертационной работы. Диссертация Тарасенкова А.Н. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на стыке химии и физики полимеров. Исследования проведены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Оценивая диссертационную работу Тарасенкова Александра Николаевича «СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ» считаю, что она соответствует паспорту специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения», а именно, его формуле специальности и пп. 4 и 5 в разделе «Область исследований». Диссертация также отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), так как является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по синтезу, изучению

молекулярных, теплофизических, комплексообразующих и стабилизирующих свойств сверхразветвленных серусодержащих карбосилановых полимеров и дендримеров.

Считаю, что автор диссертации Тарасенков Александр Николаевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

к.х.н.

А.И. Кулебякина

« 05 » июня 2017 г.

Подпись к.х.н. Кулебякиной А.И. заверяю.

Главный ученый секретарь

НИЦ «Курчатовский институт»

к.ф.-м.н.



С.Ю. Стремоухов