

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.085.01. на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29 июня 2017 г. № 10

О присуждении Тарасенкову Александру Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 11 апреля 2017 г., протокол № 6, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 г.

Соискатель Тарасенков Александр Николаевич 1987 года рождения в 2010 году окончил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по специальности «Высокомолекулярные соединения». С 2010 по 2013 годы обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, в настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН **Музафаров Азиз Мансурович**, директор Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), заведующий Лабораторией кремнийорганических соединений ФГБУН ИНЭОС РАН.

Официальные оппоненты:

Грингольц Мария Леонидовна - доктор химических наук, 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 (ИНХС РАН);

Кулебякина Алевтина Игоревна - кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории полимерных материалов Курчатовского комплекса НБИКС-технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

дали положительное заключение о диссертационной работе.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) (г. Москва) (заключение составлено доктором химических наук, заместителем директора ФГБУН ИОХ РАН, заведующим Лабораторией химии полимеров ФГБУН ИОХ РАН Сахаровым Алексеем Михайловичем и утверждено директором ФГБУН ИОХ РАН академиком РАН Егоровым Михаилом Петровичем) в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа развивает актуальное направление химии синтетических полимеров – разработку методов синтеза функциональных полимерных матриц, обладающих необходимым комплексом свойств для получения на их основе композитов «металл-полимер» и представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, и имеет научную и практическую значимость. При этом в отзыве содержится ряд замечаний:

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.

На автореферат поступило 3 отзыва:

1. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Киреева Вячеслава Васильевича и кандидата химических наук, доцента той же кафедры Биличенко Юлии Викторовны положительный с замечаниями относительно опечаток на рисунке 23б (страница 23) – с ошибкой указано обозначение модуля потерь (G''), а также качества рисунков 5 (страница 9) и 17 (страница 19).

2. Отзыв кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории кремнийорганических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Завина Бориса Григорьевича положительный с замечаниями: в разделах 1 и 2 аналогичные соединения именуется тиолами либо меркаптанами; для реакций присоединения тиольных групп к двойной связи вместо принятого в литературе обозначения «...тиИлирование» используется термин «...тиОлирование», а также

допускаются неточные выражения типа «нуклеофильное замещение галогеналкила» и др.

3. Отзыв доктора технических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПИК)» Конарева Александра Андреевича положительный с замечанием: для более детального изучения процесса комплексования можно было бы оценить примерные значения констант полученных комплексов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в зарубежных и отечественных научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, 5 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. А.Н. Тарасенков, Е.В. Гетманова, М.И. Бузин, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера / Изв. АН. Сер. хим. – 2011. - № 12. – С. 2495-2500.

2. A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova, N. Surin, A. Muzafarov Thioether Derivatives of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations: Synthesis and Complexation with CuCl_2 / Macromol. Symp. - 2012, Vol. 317-318. – P. 293–300.

3. А.Н. Тарасенков, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, Е.В. Гетманова, Г.Г. Пак, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров Исследование реологических свойств серосодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и магнитных композиций на их основе / Изв. АН. Сер. хим. – 2016. - № 4. – С. 1086-1096.

Диссертационная работа является развитием работ, проводимых в течение ряда лет в ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН по синтезу сверхразветвленных карбосилановых полимеров и дендримеров и направлена в сторону получения на их основе функциональных материалов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и достижениями соответствующих ученых в области синтеза и исследования свойств полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены существенные результаты, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. **Разработаны** методики и осуществлен синтез карбосилановых монодендронов первой и второй генераций по кремнию и **показана** эффективность их использования для введения атомов серы и создания плотной внешней оболочки в карбосилановых дендритных полимерах, а также контроля степени экранирования тиоэфирных групп в таких объектах.

2. С использованием полученных тиолов **синтезирован и охарактеризован** комплекс современных физико-химических методов сравнительный ряд новых серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров, различающихся параметрами экранирования атомов серы, а также ряд их регулярных аналогов - дендримеров.

3. Наличие сравнительного ряда полимеров **позволило продемонстрировать** комплексообразующую способность на примере хлорида меди (II) относительно условий комплексования, а также степени экранирования атомов серы.

4. **Показана** стабилизирующая способность полученных полимеров применительно к нульвалентным частицам меди и серебра.

5. **Исследовано** реологическое поведение синтезированных полимеров и магнитных композиций на основе нульвалентного железа. **Изучено** влияние введения тиоэфирных фрагментов на увеличение значений вязкости и энергии активации вязкого течения полимеров, а также стабильности магнитных композиций в условиях сдвиговых осцилляций во внешнем магнитном поле.

Теоретическая значимость работы заключается в изучении возможности присоединения объемных тиолов к карбосилановым сверхразветвленным полиаллильным матрицам посредством реакции гидротиолирования в условиях радикального механизма процесса. Показана возможность контроля степени пространственного экранирования атомов серы в получаемых объектах, а также возможность сборки и наращивания генераций карбосилановых дендримеров. Синтезированный ряд новых серусодержащих сверхразветвленных полимеров и

дендримеров позволил оценить влияние введения тиоэфирных функций в их структуру на их физико-химические (в т.ч. реологические) и молекулярные характеристики. Впервые показана эффективность связывания ионов меди сверхразветвленными карбосилановыми структурами, содержащими тиоэфирные группы.

Практическое значение полученных соискателем результатов исследования заключается в демонстрации связывающей и стабилизирующей способности статистических сверхразветвленных серусодержащих поликарбосиланов на примере ионов меди и серебра и соответствующих наночастиц, сопоставимых с их модельными регулярными аналогами - дендримерами, что, ввиду более простого синтеза первых, позволяет рассматривать их как более перспективные полимерные функциональные системы для вышеобозначенных целей. Установленные же особенности реологического поведения тиоэфирсодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров, а именно, наличие повышенных значений вязкости и энергии активации их вязкого течения в сравнении с бессерными аналогами в совокупности с наличием сродства к металлам, низких значений вязкости расплавов, ньютоновского характера течения позволили продемонстрировать в работе потенциальное применение серусодержащих поликарбосиланов в качестве основы для создания магнитных жидкостей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в его непосредственном участии во всех этапах диссертационной работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов и подготовки публикаций. Автором лично выполнена синтетическая часть работы и подготовка образцов для физико-химических исследований.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и является целостным научным исследованием.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, и на заседании диссертационного совета, прошедшем 29 июня 2017 г., принято решение присудить Тарасенкову Александру Николаевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 12 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.085.01, к.х.н.

Бешенко Марина Александровна