

# ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Жинжило Владимира Анатольевича

«МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
КАРБОКСИЛАТОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) И ПОЛИПИРИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа Жинжило В.А. представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное направленному синтезу новых смешанно-лигандных комплексных соединений Cu(II), Ni(II) и Co(II) с непердельными карбоновыми кислотами (акриловой, коричной и малеиновой) и полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин), изучению их строения и реакционной способности в полимеризационных и термических превращениях, а также возможности применения продуктов этих превращений.

Работа изложена на 137 страницах, имеет классическую структуру и состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка использованных источников, включающего 178 литературных ссылок, 54 рисунка, 14 таблиц.

В *первой главе* представлен анализ литературных данных об основных методах синтеза металлохелатных мономеров, их термохимических превращениях, практически важных свойствах и применению в качестве компонентов триботехнических составов.

Во *второй главе* обсуждаются основные результаты экспериментальной части работы. Изложенный в ней материал хорошо аргументирован.

В *третьей главе* описаны экспериментальные методы работы (методики синтеза объектов исследования, определения их состава, структуры и свойств).

В *заключении* представлены общие выводы работы, которые отражают основные результаты исследований.

Автореферат диссертации соответствует содержанию работы.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с предъявляемыми к ним требованиям и изложены ясным научным языком. Оформление рисунков, таблиц, обозначения физических величин соответствуют основным требованиям ГОСТа.

### **Актуальность темы диссертации**

Актуальность рецензируемой работы заключается прежде всего в ее практической значимости. Это связано с широкими возможностями применения разнообразных металлсодержащих полимерных материалов: в опто- и радиоэлектронной технике (в качестве оптических, магнитных, радиочувствительных, электропроводящих и пр. материалов), в микробиологии и медицине (биоактивные материалы), а также в качестве исходных материалов для синтеза наноструктур металлов и их соединений и пр. Поэтому интерес исследователей к направленному синтезу и изучению, структуры, химических и физических свойств металлохелатных мономеров, как исходных соединений для получения координационно-упорядоченных полимерных материалов с практически важными свойствами, постоянно растет. Использование таких мономеров позволяет получать металлсодержащие полимерные материалы в одну стадию. Направленная (со)полимеризация металлохелатных мономеров позволяет упорядочивать распределение координационных узлов по цепи полимера, причем каждый узел в цепи имеет определенную заданную пространственную конфигурацию, в отличие от синтеза путем лигандного обмена при котором происходит замещение обычных лигандов на макролиганды.

В свою очередь направленный синтезе новых металлохелатных мономеров требует решения теоретических проблем фундаментального характера, связанных с наличием у лигандов неопределенных связей, влияющих на их координационные свойства, геометрию координационного узла, и как следствие на свойства конечных комплексных соединений. В связи с этим тема диссертационной работы так же является актуальной, так как направлена на получение новых данных об особенностях синтеза, строения и превращений смешаннолигандных координационных соединений Cu(II), Ni(II) и Co(II) с рядом неопределенных карбоновых кислот и полипиридиновыми лигандами.

### **Оценка новизны полученных результатов**

В результате выполнения диссертационной работы соискателем были получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Разработаны методики синтеза и получены новые смешанно-лигандные комплексы неопределенных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин).

2. В общей сложности получено более 17 соединений, часть из которых являются новыми. Определены типы координации ионов металлов в полученных соединениях и изучены особенности их пространственного строения.

3. Исследованы кинетические закономерности твердофазных превращений, синтезированных металлохелатных мономеров в изотермическом режиме. Выявлены температурные области основных стадий термических превращений этих соединений.

4. Обнаружено, что комплексы циннамата меди с полипиридиновыми лигандами способны к полимеризационным превращениям во фронтальном (автоволновом) режиме.

5. Определено, что продукты термоллиза полученных металлохелатных мономеров представляют собой наноструктурированные материалы, состоящие из наноразмерных металлических или металл-оксидных частиц со структурой «ядро-оболочка», стабилизированных в азот-допированной полимерной матрицей.

6. Для полученных наноструктурированных материалов изучены зависимости коэффициента трения от их концентрации в смазочных маслах и приложенной нагрузки и определено, что они являются эффективными антифрикционными добавками к смазочным маслам.

7. Предложен механизм действия наноразмерных добавок, заключающийся в формировании высокоэффективной трибо-пленки на поверхности фрикционного контакта.

Полученные автором результаты являются новыми научными данными в области координационной химии, химии высокомолекулярных соединений, трибологии и материаловедения.

### **Практическая значимость диссертации**

В диссертационной работе был развит оригинальный подход к получению металлополимерных нанокомпозитов, включающий сопряженные процессы термической полимеризации и контролируемого термоллиза с формированием металлосодержащих наночастиц в стабилизирующей азотдопированной полимерной матрице *in situ*. Полученные наноматериалы являются эффективными добавками к смазочным маслам, улучшающие их антифрикционные свойства, что подтверждается результатами трибологических испытаний.

## **Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов**

Для выполнения диссертационного исследования автор обоснованно и грамотно использовал современный перечень физических методов исследования (элементный анализ, ТГА, ДСК, ИК-спектроскопия, РСА, РФА, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, локальный энергодисперсионный анализ, атомно-силовая микроскопия, гельпроникающая хроматография и пр.), повсеместно применяемых для изучения состава, структуры и свойств новых соединений и материалов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечена использованием современных теоретических представлений и методологических подходов исследований, примененных автором работы, согласованностью полученных результатов с достижениями передовых научных школ в области координационной химии и материаловедения в целом. Кроме того, достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждается соответствием результатов, опубликованных автором в научной литературе.

Основные научные результаты исследования отражены в 10 печатных работах, из которых 6 статьи в реферируемых международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Sciences и Scopus, в том числе Q1 и Q2, 1 статья в сборнике материалов конференции и 3 тезисов докладов на международных конференциях.

Результаты работы неоднократно обсуждались на международных конференциях.

Таким образом достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов не вызывает сомнений.

## **Общие замечания по диссертационной работе**

Диссертационная работа Жинжило В.А. в целом производит благоприятное впечатление объемом экспериментальных данных, грамотным обсуждением и выводами по ним, однако следует обратить внимание на ряд замечаний, представленных ниже:

1. В работе автор обосновал выбор лигандов в качестве объектов исследования, однако выбор ионов металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II)) нигде не пояснил;

2. Согласно подглавы 2.1 (стр.51) количество объектов исследования составляет без 9-ти исходных (несмешаннолигандных) комплексов не менее 27,

что конечно же впечатляет. Однако далее по тексту следует, что синтезировано в общей сложности 17 соединений, при этом пояснение причин этого нет.

3. В подглавах 3.2 «Исходные вещества» и 3.3 «Синтез металлохелатных соединений», описаны синтезы только для девяти МХМ, что не соответствует количеству описанных объектов исследования в подглаве 2.1. При этом приводимые формулы соединений не имеют однообразного написания, в некоторых случаях не согласуются, либо не соответствуют приведенному элементному составу, например:

- для акрилата Co(II) (стр. 102) приводиться следующее написание формулы  $Co(CH_2CHCOO)_2 \cdot H_2O$ , а для  $Co(Acr)_2(bpy) \cdot H_2O$  или  $Co(Acr)_2(phen) \cdot H_2O$  (стр.103) – в виде брутто-формулы  $C_{16}H_{18}N_2O_6Co$  и  $C_{18}H_{18}N_2O_6Co$ ;
- в случае  $Cu(Cinn)_2 \cdot H_2O$  и  $Ni(Cinn)_2 \cdot H_2O$  (стр.104) брутто-формулы приведены в следующем виде  $C_{18}H_{14}O_4Cu \cdot 2H_2O$  и  $C_{18}H_{16}O_5Ni \cdot H_2O$ , при этом приведенный элементный состав отвечает формулам  $C_{18}H_{14}O_4Cu \cdot H_2O$  и  $C_{18}H_{16}O_5Ni$ ;
- для  $Ni(Mal)(Phen) \cdot C_2H_5OH$  (стр.105) приведена формула  $C_{18}H_{12}N_2O_4Ni \cdot C_2H_5OH$  при этом указанный элементный состав не соответствует рассчитываемому для данного соединения, даже при варьировании количества и вида координированного растворителя (такая же ситуация наблюдается и для соединения  $Cu(Cinn)(tpy) \cdot C_2H_5OH$ )

и т.д.

4. В работе автор приводит размеры нанокристаллитов в полученных термолизом образцах в виде абсолютных значений (в некоторых случаях с точностью до 2-го знака (табл. 11, стр. 77)) без указания доверительного интервала, либо погрешности измерения (определения). При этом необходимо отметить, что уравнение Дебая-Шеррера, применяемое автором для определения размеров нанокристаллитов по уширению дифракционных рефлексов, позволяет лишь оценить размеры частиц и не отражает реального распределения их размеров в образцах. Более реальную картину распределения размеров частиц в образцах мог бы дать анализ микрофотографий (построение гистограмм распределения), полученных методами РЭМ и ПЭМ. Понятно, что для этого у приведенных изображений с РЭМ (рисунок 31, 32, 44) не хватает увеличения (для анализа частиц размером около 10 нм необходимо увеличение  $\times 100\,000$  и более). Однако, на изображении ПЭМ, приведенном в автореферате (рисунок 12 (б)), автор ограничивается указанием размера лишь 1-ой частицы.

5. Автор работы использует несколько неудачных выражений и терминов, например:

- «введение *функциональности...*» (название главы 1.1.5), или «наличие металлохелатного цикла и ненасыщенных связей для ... *функциональностей*» (стр. 5), или «обусловлен влиянием ... *функциональностей* на стереохимию хелатного узла» (стр. 6) и т.д.;
- «*схематизация продуктов термоллиза*» (название рис.4, стр.36);
- «*координационные режимы*» (название рис.7, стр.52);
- «высушивали ... *до воздушно-сухого состояния*» (стр.103, 104) и т.д.

6. Диссертационная работа содержит ряд ошибок в оформлении:

- название подглавы «1.4» и «главы 2» в оглавление не полностью соответствует их названию в тексте диссертации;
- номера страниц, указанных в оглавлении для подглав 1.1.2, 1.1.4 и 1.1.7 не соответствуют реальному расположению этих подглав в тексте диссертации;
- в тексте диссертационной работы отсутствуют ссылки на источники [154, 155, 165], а ссылки на источники [166, 167, 168] приведены в тексте после ссылки [169];

кроме того, качество спектров ЭДА на рисунках 33 и 45 имеют низкое разрешение, что делает их нечитабельными и, следовательно, малоинформативными.

Указанные выше замечания не оказывают существенного влияния на теоретические и практические результаты диссертационной работы и не снижают ее основные достоинства.

### **Заключение**

В целом, диссертационная работа Жинжило В.А. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную автором на высоком научном уровне. Работа направлена на решение ряда актуальных задач координационной химии, имеющих в том числе прикладное значение в области получения новых наноструктурированных материалов для машиностроения. Следует отметить высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методологических подходов, большой объем экспериментальной работы.

Считаю, что диссертационная работа Жинжило В.А. соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в части 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», части 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», части 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений», части 4 «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях», части 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», части 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и части 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов», а ее автор Жинжило Владимир Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент  
доцент физико-технического факультета  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет», кандидат химических наук  
(02.00.01 Неорганическая химия)

 Соколов Михаил Евгеньевич  
«4» декабря 2020 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149  
тел.: 8(861) 219-96-18  
e-mail: sokolovme@mail.ru

