

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Жинжило В.А. «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

Металлохелатные мономеры в последнее время приобрели большой интерес у исследователей, что обусловлено возможностью их использования для получения различных полимерных материалов, таких как наноматериалы с различными сферами использования, катализаторы на полимерной подложке и ряда других. Кроме этого металлохелатные мономеры представляют значительный интерес для неорганической химии, поскольку позволяют проследить влияние металла на реакционную способность кратной связи и на стереохимию хелатного узла и электронные свойства металла. Поэтому диссертационная работа Жинжило В.А., направленная на синтез новых типов и систематических рядов смешанно-лигандных комплексов непредельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4'-фенил-терпиридин), изучение их строения и реакционной способности в полимеризационных и термических превращениях, является актуальной и важной.

Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Общий объем диссертации составляет 137 стр. В работу вошло 14 таблиц, 54 рисунка, 178 литературных источника.

Во введении автор обосновывает актуальность своей работы, раскрывает степень разработанности темы исследования, формулирует цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, основные положения, выносимые на защиту, приводит информацию по методологии и методам исследования, степени достоверности полученных результатов, апробации работы, публикациям, личному вкладу автора.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором подробно рассмотрены методы синтеза и сопряженный термолиз металлохелатных мономеров, фронтальная полимеризация металлосодержащих мономеров, а также металлосодержащие наноматериалы как добавки к смазочным маслам.

Во второй главе приведены результаты исследования и их обсуждение. Приведены полученные результаты по синтезу и строению металлохелатных мономеров, их термическому превращению и фронтальной полимеризации, составу и строению твердофазных продуктов термолиза и результаты трибологических испытаний.



В третьей главе описаны синтез металлохелатных мономеров и методы их исследования, детали изучения кинетики термолиза. Содержатся сведения о подготовке смазочной композиции и проведении трибологических испытаний.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- впервые разработаны методы синтеза новых типов металлохелатных мономеров – смешанно-лигандных комплексов непредельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенилтерпиридин);

- выявлены типы координации металла карбоксилат-ионом и полипиридиновыми лигандами в полученных соединениях и изучено их пространственное строение;

- впервые показано, что комплексы циннамата меди с полипиридиновыми лигандами способны к полимеризационным превращениям во фронтальном режиме;

- исследованы кинетические закономерности твердофазных превращений металлохелатных мономеров в изотермическом режиме; найдены температурные области основных стадий термических превращений этих соединений.

- изучена морфология и фазовый состав впервые полученных наноструктурированных материалов.

Таким образом, полученные результаты являются новыми, а выводы - обоснованными. Результаты диссертации опубликованы в открытой печати, обсуждались на конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация хорошо оформлена, материал изложен ясно. Достоверность результатов работы подтверждается использованием большого числа экспериментальных методов исследования, результаты которых не вступают в противоречие.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов несомненна. Получены неописанные ранее металлохелатные мономеры на основе непредельных карбоксилатов переходных металлов и полипиридиновых лигандов. Разработан оригинальный подход к получению металлополимерных нанокомпозитов на их основе, включающий сопряженные процессы термической полимеризации и контролируемого термолиза с формированием металлосодержащих наночастиц в стабилизирующей азотдопированной полимерной матрице *in situ*. Установлено, что полученные наноматериалы являются эффективными добавками к смазочным маслам, улучшающие их антифрикционные свойства.

Работа в целом выполнена на высоком научном уровне, однако, при чтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний.



1. В диссертации на стр. 59 отмечается, что первая стадия термолиза (дегидратация)  $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$  протекает в два этапа, причем первый этап сопровождается тремя эндотермическими пиками. К сожалению, автор не рассматривает природу этих пиков, что было бы полезно для раскрытия механизма дегидратации.
2. В таблице 6 на стр. 68 диссертации отсутствуют доверительные интервалы для энергии активации, что затрудняет сравнение этих величин друг с другом.
3. В диссертации (стр. 78) не раскрывается, с чем связано понижение температуры разложения и размера кристаллитов полученного порошка оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при введении 2,2'-бипиридина в акрилат кобальта.
4. На стр. 91 диссертации отмечается: «Для определения оптимального состава продукта термолиза  $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$  было проведено экспериментальное исследование зависимости количественного состава полученного вещества от времени термолиза комплекса в муфельной печи». Однако при этом неясно, что являлось критерием оптимальности.
5. В разделе 2.5 диссертации приведены результаты трибологических испытаний на примере добавок наночастиц, содержащих кобальт и никель. При этом неясно, насколько важна индивидуальность металла в составе наночастиц для эффективного снижения трения.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности.

Диссертационная работа Жинжило В.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой проведен синтез и изучены строение, термические и полимеризационные превращения металлохелатных мономеров на основе ненасыщенных карбоксилатов  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  и полипиридиновых лигандов. Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Считаю, что по научно-методическому уровню, научной новизне, практической значимости, объёму выполненного эксперимента рассмотренная диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842.

В диссертации решена актуальная задача, имеющая существенное значение для неорганической химии в части синтеза новых типов смешанно-лигандных комплексов непердельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов

и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин), изучения их строения и реакционной способности в полимеризационных и термических превращениях и её автор Жинжило Владимир Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент  
доктор химических наук,  
профессор



Семенов Сергей Александрович

02 декабря 2020 г

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
"МИРЭА – Российский технологический университет"  
(РТУ МИРЭА)

Почтовый адрес:

119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78.

Телефон: +7 499 215-65-65.

Электронная почта: [mirea@mirea.ru](mailto:mirea@mirea.ru).

Официальный сайт: <https://www.mirea.ru/>

Подпись Семенова С.А. заверяю:

Начальник отдела  
Управления кадров

