

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 22.12.2020 г. № 14

О присуждении Жинжило Владимиру Анатольевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металлохелатные мономеры на основе ненасыщенных карбоксилатов Cu(II), Ni(II), Co(II) и полипиридиновых лигандов: синтез, строение, термические и полимеризационные превращения» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 15.10.2020 г., протокол № 8, диссертационным советом Д 212.101.10, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Жинжило Владимир Анатольевич, 1965 года рождения, в 1990 году окончил Ростовский–на–Дону государственный педагогический институт по специальности биология с дополнительной специальностью химия; с 2013 по 2016 обучался в аспирантуре (очная форма) по направлению

подготовки 04.06.01 Химические науки (профиль 02.00.04 Физическая химия) при кафедре химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор **Уфлянд Игорь Ефимович**, заведующий кафедрой аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Официальные оппоненты:

**Семенов Сергей Александрович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», профессор, г. Москва;

**Соколов Михаил Евгеньевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет», г. Краснодар;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией химии поверхности Лисичкиным Георгием Васильевичем, указала, что диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от



24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Жинжило Владимир Анатольевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискателем опубликованы 6 работ по теме диссертации в рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 4 тезисов докладов на международных научных конференциях. Все работы в соавторстве, недобросовестных заимствований нет. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Uflyand, I.E. Conjugated Thermolysis of Metal Chelate Monomers Based on Cobalt Acrylate Complexes with Polypyridyl Ligands and Tribological Performance of Nanomaterials Obtained / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, L.S. Lapshina, A.A. Novikova, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // ChemistrySelect. - 2018. - V. 3. - № 31. - P. 8998-9007.

2. Uflyand, I.E. New Example of Metal-Containing Monomers for Frontal Polymerization / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, G.I. Dzhardimalieva // ChemistrySelect. - 2019. - V. 4. - № 7. - P. 2105-2108.

3. Uflyand, I.E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: state-of-the-art and future development / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, V.E. Burlakova // Friction. - 2019. - V. 7. - № 2. - P. 93-116.

4. Uflyand, I.E. Metal chelate monomers based on nickel(II) cinnamate and chelating N-heterocycles as precursors of nanostructured materials / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, E.G. Droган, D.A. Ostapenko, A.A. Novikova, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // J. Coord. Chem. - 2019. - V. 72. - № 5-7. - P. 796-813.

5. Uflyand, I.E. Metal Chelate Monomers Based on Nickel Maleate and Chelating N-heterocycles as Precursors of Core-shell Nanomaterials with Advanced Tribological Properties / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, E.A.

Mukhanova, E.V. Karyukov, M.A. Tautieva, D.A. Ostapenko, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2019. - V. 645. - № 11. - P. 758–767.

6. Uflyand, I.E. Coordination Polymer Based on Nickel(II) Maleate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine: Synthesis, Crystal Structure and Conjugated Thermolysis / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzilo**, G.I. Dzhardimalieva // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. - 2020. - V. 30. - № 2. - P. 965–975.

На диссертацию и автореферат диссертации поступили 5 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В положительном отзыве доктора химических наук, профессора кафедры "Материаловедение" ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», **К.А. Кыдралиевой** отмечена актуальность темы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, но имеются 4 замечания: 1. Несмотря на то, что выбор ненасыщенных карбоновых кислот для проведения исследования достаточно хорошо обоснован, вместе с тем, не обоснован выбор металлов; 2. В автореферате на стр. 7 приводится общая формула комплексов, содержащая две молекулы воды, и на этой же странице на рис. 2 показана молекулярная структура медного комплекса с акриловой кислотой и терпиридином, не содержащая координационно связанных молекул воды; 3. Автор не приводит описания молекулярной структуры и характеристики препарата на рисунке 2; 4. Не вполне понятно количество полученных автором соединений в каждой систематической серии.

В положительном отзыве научного сотрудника лаборатории металлополимеров Института проблем химической физики Российской академии наук, кандидата химических наук **В.А. Шершнева** отмечена актуальность темы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, однако имеются 3 замечания: 1. При описании процесса термолиза подробно охарактеризованы его ключевые стадии, однако на стр. 9



отмечается, что по данным ДСК первая стадия термолиза - дегидратация - протекает в две ступени: при температурах 86-113 и 134-140 °С. Здесь следовало бы указать скорость сканирования. Но в любом случае, на мой взгляд, в интервале температур 86-113°С происходит выделение адсорбированной влаги, и этот процесс следует отличать от отщепления координационной воды на втором этапе; 2. Не совсем чётко отражено, в каких случаях при термолизе образуются чистые металлы, а в каких оксиды или смеси металла и оксида, и какое строение имеют смешанные наночастицы; 3. Не указан программный продукт с помощью которого производилась идентификация пиков при описании результатов порошковой рентгеновской дифракции продуктов термолиза.

В положительном отзыве кандидата химических наук старшего научного сотрудника лаборатории физической и органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии наук» (ЮНЦ РАН) **Д.А. Гарновского** отмечена актуальность темы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, однако имеются 2 замечания: 1. Автором неправильно сделана подпись к рисунку 14, поскольку он отражает не только зависимость коэффициента трения от концентрации добавки, но и от приложенной нагрузки; 2. Для оценки трибологических свойств полученных наноматериалов автором используется только значения коэффициента трения и его зависимости от концентрации добавки, времени и нагрузки. Мне представляется, что необходимо было также изучить другие характеристики процесса трения, в частности, диаметр пятна износа.

В положительном отзыве доктора технических наук, профессора, заведующей кафедрой «Химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Донской государственной технической университет» **В.Э. Бурлаковой** отмечена актуальность темы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, однако имеются 3 замечания: 1. На странице 13 автореферата

аргументировано проиндексированы пики на дифрактограмме продукта термолиза, соответствующие «кобальтовым наночастицам», но не приводятся доказательства наличия аморфного полимера. Кроме этого вызывает нарекание использование не совсем подходящего словосочетания «кобальтовые» частицы, видится, что более правильно было бы употребить фразу – «частицы кобальта»; 2. В автореферате на стр. 16 отмечается что продуктом термолиза  $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ , проведенного при  $300^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, является оксид никеля в кубической фазе, но не приведена соответствующая ссылка на источник данных, как это сделано несколько ранее, например, на стр. 15.; 3. В тексте автореферата (стр.20) указывается, что с ростом концентрации антифрикционной присадки на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  происходит нанесение основного вещества на поверхности трения, что приводит к снижению коэффициента трения, но не приводится объяснение данному феномену.

В положительном отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, **Н.В. Гоголевой** отмечена актуальность темы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, однако имеются 5 замечаний. 1. В тексте автореферата стоило бы привести основные длины связей полученных соединений, а также методы синтеза всех основных типов комплексов. Метод синтеза и установленный состав соединений с коричной кислотой по каким-то причинам опущен. Типы комплексов не лишним бы было разграничить и подчеркнуть различие – мономеры и полимеры с разными кислотами; 2. Соединения не пронумерованы и не указано количество охарактеризованных комплексов, что несколько затрудняет восприятие текста; 3. В процессе термолиза на структуру образующегося твердого продукта влияет не только время самого нагревания, но также скорость повышения температуры, а также отвод образующихся газов. Режим термического разложения стоило бы указать более детально для облегчения



анализа экспериментальных данных; 4. В автореферате не приводится рисунок с данными ДСК, хотя графики обсуждаются, также стоило бы привести ссылки на обсуждаемые работы, из которых была взята информация для сравнения («показано ранее», «полученных ранее»); 5. Как был установлен механизм полимеризации в процессе термолиза?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие неорганической химии, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высокими индексами цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области неорганической химии, имеет ученых, являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** условия синтеза металлохелатных мономеров на основе ненасыщенных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов, малеинатов) меди, никеля и кобальта и полипиридиновых лигандов (2,2'-бипиридина, 1,10-фенатролина, 4'-фенил-терпиридина);

**получены** и охарактеризованы методами РСА, РФА, ДСК, ТГА, ИК-спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, ГПХ 19 новых соединений;

**установлено**, что температурные области термических превращений изученных металлохелатных мономеров включают следующие основные стадии (в определенных температурных областях): дегидратации, твердофазной полимеризации, и декарбоксилирования в соответствии с механизмом Бородина-Хунсдиккера;

впервые **обнаружена** возможность твердофазной полимеризации мономеров на основе циннамата меди и полипиридиновых лигандов во фронтальном (автоволновом) режиме и определены кинетические характеристики этого процесса;

**показано**, что наноструктурированные материалы, полученные на основе синтезированных металлохелатных мономеров методом термолиза, представляют собой наноразмерные металлические или металл-оксидные наночастицы со структурой «металл-оболочка», стабилизированные азот-допированной полимерной матрицей;

**доказано**, что полученные в ходе исследования наноматериалы являются эффективными антифрикционными добавками к смазочным маслам;

**определены** зависимости коэффициентов трения от концентрации добавки;

**предложен** механизм действия наноразмерных активных добавок, заключающийся в формировании высокоэффективной трибо-пленки на поверхности фрикционного контакта.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

**получены** ранее неописанные металлохелатные мономеры на основе непредельных карбоксилатов переходных металлов и полипиридиновых лигандов;

**развит** оригинальный подход к получению металлополимерных нанокомпозитов на их основе, включающий сопряженные процессы термической полимеризации и контролируемого термолиза с формированием металлосодержащих наночастиц в стабилизирующей их азот-допированной полимерной матрице *in situ*. Полученные наноматериалы показали высокую эффективность в качестве специфических добавок к смазочным маслам и композициям, улучшающих их антифрикционные свойства;

**приведены** теоретические представления о механизме термических превращений металлохелатных мономеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

**показана** повторяемость экспериментальных результатов, полученных методами сканирующей микроскопии, рентгенофазного анализа, элементного



анализа, различных видов спектроскопии и комплекса других физико-химических методов исследования, использованы новейшие экспериментальные методики с использованием современного сертифицированного и поверенного (в установленном порядке) оборудования и приборов, обеспечивая тем, самым воспроизводимость эксперимента, сходимость результатов и единство измерений;

**установлено** удовлетворительное согласование результатов исследования синтезированных соединений различными физико-химическими методами, противоречий в результатах не выявлено;

**интерпретация** полученных результатов согласуется с современными теоретическими представлениями в области исследования.

Личный вклад соискателя состоял в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования. Соискателем лично выполнена экспериментальная часть работы по синтезу комплексных соединений, изучению их состава и строения физико-химическими методами, а также термических и полимеризационных превращений. Осуществлено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи, представлены устные и стендовые доклады на международных конференциях. Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с к.ф-мат.н. В.В. Ткачевым (ИПХФ РАН, Черноголовка) и к.ф-мат.н. К.Ю. Супоницким (ИНЭОС РАН, г. Москва). Трибологические исследования выполнены в Донском государственном техническом университете совместно с д.т.н. В.Э. Бурлаковой. Окончательный анализ результатов, формулирование выводов, подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем. Результаты опубликованы в нераздельном соавторстве.

На заседании 22.12.2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Жинжило Владимиру Анатольевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

