



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Найферт Сергея Александровича «Структура и особенности термолиза бутадиеновых и полициклических ароматических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

1. Актуальность темы диссертационного исследования

Одним из приоритетов Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации №642 от 1 декабря 2016 года) определен переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. В целях реализации стратегии НТР Правительством Российской Федерации разработана Дорожная карта развития в Российской Федерации высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ». В рамках продуктового направления «Материалы на основе углерода» определены виды востребованных углеродных материалов и целевые потребители углеродной продукции в России – отрасли металлургии, машиностроения, авиастроения, ракетостроения, атомной энергетики, медицины, электроники и строительства. Поскольку диссертационное исследование Найферт Сергея Александровича направлено на синтез, установление структуры и определение особенностей термолиза перспективных прекурсоров получения новых углеродных материалов, актуальность темы исследования не вызывает сомнений. Автором были изучены возможности получения кристаллических аллотропных форм углерода из полициклических ароматических соединений, определены факторы, влияющие на температуры и теплоты плавления и полимеризации полициклических ароматических и бутадиеновых соединений, исследованы особенности термического поведения полициклических ароматических и бутадиеновых соединений.

2. Научная новизна полученных результатов

Диссертационная работа характеризуется достаточным уровнем научной новизны. В частности, автором с применением комплекса физико-химических методов установлены структуры 3 новых бутадиеновых и 5 полициклических ароматических соединений. Установлены закономерности термолиза 21 соединения и уточнены особенности термического поведения 13 соединений. Установлена взаимосвязь строения данных соединений с температурой и теплотой их плавления и полимеризации. Для системы «2,3–7,8–добензпирен–1,6–хинон – пирен» построена диаграмма состояния.

3. Практическая значимость результатов работы, значимость результатов для науки

Диссертационная работа Найферт С.А. представляет фундаментальный и прикладной интерес. Автором предложены механизмы термолиза полициклических и бутадииновых ароматических соединений и пути получения кристаллических форм углерода из бутадииновых производных полициклических ароматических соединений. Для трех промышленно важных полициклических ароматических соединений, применяющихся в качестве кубовых красителей, установлена структура. Получены сведения о процессах термолиза 15 полициклических ароматических соединений, применяющихся как индикаторы и/или красители.

Результаты диссертации могут быть востребованы в производственных, научных и образовательных организациях, выполняющих разработки по синтезу новых углеродных материалов (ИТХ УрО РАН, ИК СО РАН, АО «Красноярскграфит», АО «НИИГрафит», ТГТУ).

4. Оценка содержания и оформления диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, библиографического списка и 11 приложений. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка и 2 таблицы. Список литературы включает 131 оригинальный источник.

Во *введении* обоснована актуальность работы по исследованию новых подходов и прекурсоров для получения кристаллических углеродных материалов, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, представлена научная новизна, практическая значимость результатов, описаны методология и методы исследования, обозначены достоверность полученных результатов и личный вклад автора, а также приведены научные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* представлен обзор литературы по тематике диссертационного исследования. Описаны кристаллические аллотропные и рентгеноаморфные формы углерода. Особое внимание уделено методу термолиза различных предшественников применительно к получению углеродных материалов. Далее автор приводит описание гипотетических форм углерода, которые были предсказаны, но до сих пор не синтезированы. Сделано предположение, что термолиз кристаллических полициклических ароматических соединений, а также этинильных и бутадииновых производных ароматических соединений может обеспечить образование углеродного материала, имеющего кристаллическую структуру. В связи с этим, в заключительных разделах первой главы описаны методы синтеза этинильных и бутадииновых производных.

Во *второй главе* рассмотрены ароматические соединения, перспективные для термолиза. Описаны методы исследования ароматических соединений, которые включали

энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, синхронный термический анализ, ИК, УФ-вид, фотолюминесцентную и рамановскую спектроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота. Для ряда соединений дополнительно были проведены исследования с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции, а также применен элементный анализ методом сжигания. Описаны структура и свойства полициклических ароматических хинонов, а также методы выращивания монокристаллов. Для трех промышленно важных полициклических хинонов пять кристаллических структур описаны впервые. Экспериментальными и расчетными методами изучена фазовая диаграмма пирена с 2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хиноном. Показано, что жидкий пирен может быть успешно использован в качестве высокотемпературного растворителя для выращивания и перекристаллизации тяжелых полициклических ароматических соединений. Третий раздел главы посвящен синтезу, структуре и свойствам этинильных и бутадиеновых соединений. Синтезированы и изучены двенадцать этинильных и бута-1,3-диеновых производных ароматических соединений. Разработаны методы синтеза диацетилендисалициловой кислоты – 5,5'-(1,3-бутадиен-1,4-диил)бис(2-гидроксibenзойной кислоты), для двух промежуточных продуктов и двух солей которой впервые решены структуры.

В *третьей главе*, состоящей из трех разделов, рассмотрен процесс термолиза органических соединений, перспективных для получения из них углерода без промежуточного образования жидкой фазы, – бутадиеновых соединений, полициклических ароматических соединений и этинильных производных ароматических соединений. В первом разделе основное внимание уделено полициклическим и триарилметановым ароматическим соединениям. Термолиз проводили нагреванием в муфельной печи и в печи синхронного термоанализатора Netzsch 449C Jupiter. Для большинства исследованных образцов отмечается наличие сублимации. Для образцов, претерпевающих термолиз с плавлением, сублимация происходит ниже точки плавления на 20...100 °С. Процессы разложения также вносят свой вклад в изменение массы, что проявляется в виде отдельной ступени, следующей за пиком плавления или сублимации. Во втором разделе рассмотрен процесс термической полимеризации и термолиза ароматических соединений, содержащих бутадиеновые (диацетиленовые) звенья. Показано, что четыре из шести исследованных соединений, содержащих диацетиленовый фрагмент, при нагревании претерпевают плавление. Это неизбежно приводит к образованию рентгеноаморфного полимера и далее стеклоуглерода. Особенности термолиза этинильных производных полициклических ароматических соединений описаны в третьем разделе. На основании полученных результатов ТГ, ДСК, масс-спектропии летучих продуктов, а также элементного анализа твердых продуктов термолиза автором предложены механизмы термолиза ряда ароматических соединений, в

том числе их этинильных и бутадииновых производных. Сделано предположение, что при термолизе этинильных и бутадииновых производных экзотермический процесс в области 105–350 °С связан с полимеризацией с раскрытием тройных связей.

В *заключении* приведено обобщение полученных результатов и сделаны выводы по диссертационному исследованию.

5. Вопросы и замечания

К работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В выводах по первой главе автор перечисляет реакции, обеспечивающие образование новых углерод-углеродных связей, что обуславливает их выбор для получения новых органических прекурсоров в диссертационной работе. Среди таких реакций упомянута реакция Глязера, которая достаточно часто встречается в содержательных главах работы. При этом, описание данной реакции и особенностей ее протекания отсутствует в литературном обзоре, несмотря на достаточно детальное рассмотрение других именных реакций.
2. Непонятно, почему для метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в тексте диссертации использована преимущественно англоязычная аббревиатура (XPS). Далее, на стр. 58 автор пишет «XPS–спектроскопия подтвердила состав 1, в частности, основными пиками являются пик C1s около 200.4 эВ и O1s около 531.9 эВ (рисунок П.3)». При этом на рисунке П.3 приведен лишь обзорный РФЭ-спектр, хотя имело бы смысл привести спектры для регионов C1s и O1s, на основании детального рассмотрения которых можно было бы делать какие-либо заключения.
3. При построении диаграммы состояния «пирен – 2,3–7,8–дибензпирен–1,6–хинон» эксперименты проводили в широком диапазоне скоростей нагрева (от 0.1 до 2 °С/мин). Почему в диссертации приведены только данные для 0.1 и 0.2 °С/мин?
4. На стр. 75 автор пишет «Для подтверждения получения продукта реакции было осуществлено моделирование порошковой дифрактограммы для уже известной структуры кристалла и проведён сравнительный анализ с экспериментально полученной». Почему в работе не представлены графические результаты этого сравнительного анализа?
5. Полученные результаты по исследованию влияния скорости нагревания на механизм термолиза выглядят противоречивыми и требуют дополнительных пояснений. Автором показано, что медленная скорость нагрева (1 °С/мин) для исследованных соединений вызывает частичный термолиз ещё до начала плавления. Казалось бы, провести термолиз до начала плавления и является одной из задач данной работы. Почему оптимальной скоростью нагревания была выбрана скорость 10 °С/мин?
6. Автор не всегда приводит обсуждение кривых ДСК. Например, с чем связан эндотермический эффект, наблюдаемый при 88.1 °С на рисунке 3.5?

7. На рисунке 3.15 представлены микроснимки СЭМ, снятые в режиме BSE. Чему соответствуют белые точки на этих снимках?
8. Чем обусловлена линейная аппроксимация экспериментальных точек на рисунках 3.19-3.21?
9. Следует отметить неточности при описании структуры и объема работы. Так, количество оригинальных литературных источников составляет 131, а не 132 наименования, поскольку источник 61 является переводной версией источника 62. В диссертации содержится 11, а не 10 приложений. В работе представлено 94 рисунка, а не 93, как это указано при описании. В первой главе произошел сбой нумерации, вследствие чего рисунки 1.11 и 1.12 встречаются на стр. 18 и 19, а потом на стр. 22 и 23. Во второй главе отсутствует рисунок 2.6.
10. Диссертационная работа не лишена ошибок и опечаток. В частности, пунктуационные ошибки встречаются на стр. 31, 88, 109 и 112. Опечатки присутствуют на стр. 10 и 62. Несогласованные предложения встречаются на стр. 6, 13, 25, 31, 33, 36, 42, 46, 75, 94 и 111. Часть рисунков содержит подписи на английском языке: 1.2, 1.15, 1.19, 1.20 и 1.40. Дифрактограммы на рисунке 3.2 не подписаны. Микрофотографии продуктов термолитза метиленового голубого, представленные на рисунке 6 автореферата, отсутствуют в диссертации.

Сделанные замечания не снижают теоретической и практической значимости диссертационной работы. Представленные в диссертации материалы прошли апробацию на двух научных конференциях и опубликованы в 9 статьях в рецензируемых научных изданиях. По своему содержанию диссертационная работа Найферт Сергея Александровича «Структура и особенности термолитза бутадиеновых и полициклических ароматических соединений» соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

6. Достоверность и обоснованность результатов работы

Достоверность полученных автором экспериментальных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования. Результаты проведенного исследования согласуются с экспериментальными данными, описанными в литературе.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

7. Заключение

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной цели, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Найферт Сергея Александровича «Структура и особенности термоллиза бутадиеновых и полициклических ароматических соединений» является завершенной квалификационной научной работой. В диссертационной работе предложены подходы к синтезу новых кристаллических форм углерода методом медленного термоллиза высокоплавких полициклических ароматических соединений.

Таким образом, диссертационная работа Найферт Сергея Александровича «Структура и особенности термоллиза бутадиеновых и полициклических ароматических соединений» удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»,
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5;
тел./факс: +7(383) 32-69-660 / +7(383) 330-74-53;
сайт: <http://catalysis.ru/>;
E-mail: bic@catalysis.ru
доктор химических наук, доцент

Ведягин Алексей Анатольевич

Дата составления отзыва: «02» июня 2023 года.

Подпись Ведягина Алексея Анатольевича удостоверяю

Ученый секретарь, кандидат химических наук



М.О. Казаков

Федеральный исследовательский центр
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр-т Ак. Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
catalysis.ru

тел.: +7 383 330 67 71
факс: +7 383 330 80 56
bic@catalysis.ru