

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.
 Пономаренко С.А.
«17» марта 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Катаржновой Елены Юрьевны
«Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с
пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем
молекулярной структуры»

Диссертационная работа Катаржновой Е.Ю. «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов).

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол №10 от 27.06.2022 г.). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема FFEZ-2019-0005, FFSM-2021-0004).

Катаржнова Е.Ю. в 2007 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (квалификация – инженер) по направлению подготовки «Химическая технология ВМС». В 2008 году стала сотрудником Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров и аспирантом ИСПМ РАН. В 2011 году окончила очную аспирантуру ИСПМ РАН по направлению 04.06.01. Химические науки, специальность 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Научный руководитель:

Академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (протокол №16 от 21.12.2023 г.).

На заседании присутствовали 13 членов ученого совета:

Академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Зезин А.А., д.ф.-м.н. Александров А.И., д.х.н. Шевченко В.Г., к.х.н. Калинина А.А., д.х.н. Боршев О.В., к.х.н. Гетманова Е.В., д.х.н. Лупоносов Ю.Н., д.х.н. Аكوпова Т.А.

10 сотрудников: в.н.с. Бузин А.И., с.н.с. Тарасенков А.Н., к.х.н. Быкова И.В., с.н.с. Мешков И.Б., м.н.с. Катаржнова Е.Ю. м.н.с. Паршина М.С., м.н.с. Талалаева Е.В., м.н.с. Дядищев И.В., м.н.с. Полетавкина Л.А., м.н.с. Папковская Е.Д.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Д.х.н. Лупоносов Ю.Н.: При сравнении с нефункциональной линейкой ранее полученных дендримеров (с бутильными производными) были ли найдены новые свойства на ваших системах? Конкретные примеры различия таких дендримеров? По раскрытию циклов я вижу некоторую недосказанность, что Вы реально хотели получить? На больших генерациях вы не раскрывали циклы?

Д.х.н. Зезин А.А.: От чего зависят температуры стеклования, и чем они определяются, что такое 2-ой релаксационный переход? Почему температура стеклования повышается с ростом номера генерации дендримеров?

Д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.: В чем причина различия между рассчитанными молекулярными массами и полученными по методу светорассеяния? MALDI TOF не пробовали использовать?

Д.х.н., чл.-корр. РАН Озерин А.Н.: В выводах Вы используете «адаптация силиконов в окружающей среде» - что это значит? Кремнезем адаптируется и никому не мешает. Считаю, что это неудачный термин.

Д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.: Почему Вы не показываете кривые Ленгмюра при различных температурах?

Личный вклад автора

Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки

целей и задач исследования, формирования плана работ, проведения экспериментальной части исследований до интерпретации полученных результатов исследований. Автор провел анализ научно-технической литературы по проблеме. Автор провел синтез гидридсодержащих модифицирующих агентов, гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с циклосилоксановым внешним слоем различных генераций, которые были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ДСК, ЛБ, МУРР, РСА, а также провел экспериментальные исследования процессов функционализации внешнего полиметилциклосилоксанового слоя полученных гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов исследования полученных гибридных дендримеров различных генераций и их обобщении. Автор принимал участие в подготовке публикаций по результатам исследований.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность результатов данной работы подтверждается комплексом физико-химических методов анализа, реализованных с применением современных методов и подходов, а также характеризуется непротиворечивостью согласно проведенным литературным исследованиям. Результаты исследований были представлены в виде научных статей опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Научная новизна.

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы дендримеры с полиметилциклосилоксанами различной напряженности во внешнем слое. Показано, что они являются универсальными моделями для комплекса физико-химических исследований.

2. Для данного ряда гибридных карбосилан-циклосилоксановых дендримеров на высоких генерациях впервые обнаружен второй релаксационный переход на зависимости теплоемкости от температуры, что подтверждает формирование специфической «дендримерной» сетки, которое сопровождается скачкообразным ростом вязкости при переходе в твердое неупорядоченное состояние.

3. Впервые предложен метод функционализации внешнего циклосилоксанового слоя путем раскрытия циклосилоксановых фрагментов в каталитических условиях. Показано, что более эффективно процесс функционализации протекает в присутствии катионного катализатора.

Практическая значимость работы.

Исследование монослоев карбосилан-циклосилоксановых дендримеров на границе раздела вода-воздух методом Ленгмюра, позволило установить факт протекания реакции раскрытия напряженных циклов в составе карбосилановых дендримеров под действием воды. Этот факт имеет особое значение для образования активной формы силиконов в окружающей среде. Исследование величины поверхностной энергии дендримеров с циклосилоксановым внешним слоем молекулярной структуры на границе раздела вода-гексан показало, что, несмотря на однотипность структурной организации типа ядро-оболочка, значения поверхностной энергии существенно изменяются в зависимости от номера генерации. Эти результаты позволяют рассматривать дендримеры такого типа как своеобразную платформу для получения ПАВ, активность которых зависит не столько от химического состава, сколько от номера генерации и геометрических размеров элементов структуры дендримера.

Соответствие специальности паспорту научной специальности.

Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники

Полнота изложения материалов диссертации.

Результаты работы были представлены на 14-ти международных и российских научных конференциях: 5th European Silicon days (20-22 September 2009, Vienna, Austria); Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (27 сентября-2 октября 2009, Москва, ИНЭОС РАН, Россия); 5-ая Санкт-

Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (19-22 октября 2009, Санкт-Петербург, ИВС РАН, Россия); Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2009-2011, Московская область, пансионат «Союз», 2023, Тула, Росси); XI Andrianov conference “Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications” (26-30 September 2010, Moscow, Russia); Pre-Symposium 24th International Conference on Organometallic Chemistry (18-23 July 2010 Taipei, Taiwan); Четвертая международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2011" (30 мая - 4 июня 2011, Казань, Россия); International Symposium On Silicon Chemistry (XVI-ISOS) (XIX-ISOS) (2011, McMaster University Hamilton, Ontario, Canada; 2021, Toulouse, France); Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (1-3 декабря 2021, Москва, Россия); III Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров" (8-10 ноября 2023, Москва, Россия)

Результаты научных исследований по тематике диссертации опубликованы в 6-ти научных статьях в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных «Scopus», «Web of Science» и RSCI. Получен 1 патент РФ.

Статьи:

1. Smirnova N.N., Markin A. V, Samosudova Y.S., Ignat'eva G.M., Katarzhnova E.Y., Muzafarov A.M. Thermodynamics of G-3(D-4) and G-6(D-4) carbosilane cyclosiloxane dendrimers /*Russian Journal of Physical Chemistry A* – **2013**. – Т. 87 – № 4 – С.552–559. DOI: 10.1134/S0036024413040262

2. Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, Я.С. Самосудова, Г.М. Игнатьева, Е.Ю. Катаржнова, А.М. Музафаров, Термодинамика карбосиланциклосилоксановых дендримеров G-3(D4) и G-6(D4), журнал физической химии, 2013, том 87, № 4, с. 570–578

3. Shtykova E. V, Feigin L.A., Volkov V. V, Malakhova Y.N., Streltsov D.R., Buzin A.I., Chvalun S.N., Katarzhanova E.Y., Ignatieva G.M., Muzafarov A.M. Small-Angle X-Ray Scattering Study of Polymer Structure: Carbosilane Dendrimers in Hexane Solution /*Crystallography Reports* – **2016**. – Т. 61 – № 5 – С.815–825. DOI: 10.1134/S1063774516050199

4. Штыкова Э.В., Фейгин Л.А., Волков В.В., Малахова Ю.Н., Бuzин А.И., Чвалун С.Н., Катаржнова Е.Ю., Игнатьева Г.М., Музафаров А.М. Малоугловое рентгеновское исследование строения полимеров. Карбосилановые дендримеры в растворе гексана/*Кристаллография* – **2016**. – Т. 61 – № 5 – С.781–792.

5. Katarzhnova E.Y., Ignatyeva G.M., Kalinina A.A., Talalaeva E. V, Tereshchenko A.S. Synthesis and Properties of Hybrid Carbosilane Dendrimers with Cyclosiloxane External Shells / *ИНЭОС OPEN* – 2020. – Т. 3. DOI: 10.32931/io2026a

6. Katarzhnova E.Y., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A. Carbosilane Dendrimers: Unique Models for Studying the Properties of New Polymeric Matter / *ИНЭОС OPEN* – 2022. – Т. 5 – № 5 – С.113–129. DOI: 10.32931/io2224r

Патенты:

7. Карбосилан-силоксановые дендримеры. Музафаров А.М., Игнатьева Г.М., Катаржнова Е.Ю., Татарина Е.А. Патент РФ № RU2 422473. Опубликовано 27.06.2011.

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение.

Диссертационная работа Катаржновой Е.Ю. «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Катаржновой Е.Ю. «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
к.х.н.



Гетманова Е.В.