

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук

от 17 апреля 2025 года № 5

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н. Озерин
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации А.А. Пучкова на тему: «Звездообразные биоразлагаемые полимеры на основе лактида для адресной доставки лекарств», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.
2. Прием к защите диссертации Е.Ю. Катаржновой на тему: «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствуют 13 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Музафаров А.М.	д.х.н., академик РАН	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл-корр. РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н., чл-корр. РАН	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н. Агиной Елены Валериевны, д.х.н. Борщева Олега Валентиновича, д.х.н. профессора Кузнецова Александра Алексеевича, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №4 от 3 апреля 2025 г., ознакомилась с диссертацией Катаржновой Елены Юрьевны на тему «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с

пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры».

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Катаржиной Елены Юрьевны посвящена синтезу и исследованию свойств гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры. Главным результатом работы является разработанный метод синтеза гибридных карбосилантри- и тетраполиметилциклосилоксановых дендримеров нулевой, третьей и шестой генераций. Установлен факт раскрытия напряженного шестичленного циклосилоксанового фрагмента на границе раздела фаз «вода-воздух» в процессе сжатия Ленгмюровского слоя для всех исследованных дендримеров. Это явление наблюдалось впервые и характерно для образцов с шестичленными метилциклосилоксановыми заместителями во внешнем слое дендримера. При исследовании межфазной энергии методом вращающейся капли было показано, что зависимость межфазной энергии от номера генерации подтверждает переход «макромолекула – частица», характерный для дендримеров высоких генераций. Возможность селективной функционализации полиметилциклосилоксанкарбосилановых дендримеров была продемонстрирована в ходе процессов раскрытия циклосилоксановых фрагментов с последующим блокированием на примере дендримеров нулевой генерации в качестве модельных соединений. Наиболее полно и селективно процесс функционализации проходит при применении электрофильного катализатора – трифторметансульфокислоты.

Актуальность работы

Дендримеры представляют собой макромолекулярные полимерные объекты с каскадным принципом формирования молекулярной структуры и обладают высокой и четко заданной функциональностью, а также монодисперсностью. Среди своих аналогов карбосилановые дендримеры занимают особое место благодаря высокой реакционной способности функциональных групп, обеспечивающей количественную конверсию функциональных групп в ходе синтеза; химической инертности молекулярного каркаса, построенного из кремния и углерода, соединенных неполярными ковалентными связями; возможности эффективного аналитического контроля конверсии функциональных групп и формируемой структуры. Ввиду широкого спектра синтетических методов модификации концевых групп, карбосилановые дендримеры могут выступать в качестве удобной платформы для синтеза гибридных систем и изучения взаимосвязи свойств с молекулярной структурой дендримеров в многообразном ряду объектов различной химической природы. Автор предлагает исследовать взаимосвязь структуры и свойств, используя в качестве примера репрезентативные гомологические ряды данных новых объектов. Полученные данные послужат фундаментальной основой для изучения этой новой группы объектов и поиска областей их наиболее эффективного практического применения.

Одним из интересных и актуальных вопросов для изучения является оценка влияния природы поверхностного слоя дендримера в контексте дуализма его свойств макромолекулы – частицы. Ранее было показано, что изменение подвижности внешнего слоя оказывает существенное влияние на свойства дендримера. Так, введение даже короткого гибкого спейсера между жестким ядром и концевой группой заметно понижает температуру стеклования ($T_{ст.}$) макромолекулы. На предыдущих этапах такие исследования проводились в пределах низких и средних генераций дендримеров, то есть до известного скачкообразного изменения свойств у дендримеров высоких генераций. Возможность получения гибридных амфифильных соединений с циклосилоксановым внешним слоем молекулярной структуры, как и возможность их последующей функционализации за счет раскрытия циклосилоксановых фрагментов структуры делает поставленную работу перспективной как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В связи с этим диссертационное исследование Катаржной Е.Ю. является актуальным.

Целью диссертационной работы Катаржной Е.Ю. является разработка метода синтеза гибридных карбосилансилоксановых дендримеров заданных генераций с циклосилоксановой внешней оболочкой в двух модификациях - с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми группами и с ненапряженными гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешней оболочке; а также функционализация внешнего слоя дендримеров за счет процессов, протекающих с раскрытием циклосилоксановых групп, и исследование свойств полученных дендримеров, а также прогнозирование областей их практического применения.

Научная новизна полученных результатов. Автором впервые синтезированы и охарактеризованы гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры заданных генераций с различной напряженностью циклов в оболочке – с пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами во внешнем слое дендримеров. Показано, что они являются универсальными модельными соединениями для проведения комплекса физико-химических исследований. Для данного ряда гибридных карбосиланциклосилоксановых 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. При исследовании поверхностно-активных свойств полученных дендримеров методом Ленгмюра впервые было установлено, что на границе раздела фаз вода-воздух для дендримеров с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке протекают процессы раскрытия циклосилоксановых групп. Показана возможность адаптивно изменять поверхностно-активные свойства таких молекул на границе раздела фаз. Разработан способ функционализации внешнего слоя гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров путем реакции раскрытия циклосилоксановых групп в каталитических условиях. Показано, что процесс функционализации протекает наиболее эффективно в кислой среде.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что получен новый тип гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешнем слое. Такие дендримеры

являются нефункциональными системами, пригодными для проведения различных физико-химических исследований, но также могут быть функционализированы путем раскрытия циклосилоксановых групп. Гибридное строение дендримеров предопределяет их амфифильные свойства и высокую поверхностную активность, а чувствительность к влиянию внешних факторов позволяет рассматривать их в качестве поверхностно-активных систем, адаптирующихся к внешним условиям. Продемонстрировано, что с ростом номера генерации при сохранении дуализма свойств «макромолекула – частица» усиливаются свойства, характерные для частиц. При переходе к высоким генерациям происходит смена механизма стабилизации эмульсий, что предоставляет возможность рассматривать их как новый тип универсальных поверхностно-активных веществ.

Комиссия отмечает, что диссертация Катаржной Е.Ю. соответствует пунктам 2, 3 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 5 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 1 патенте РФ. Материалы работы также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 15 международных и всероссийских конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации на текущую дату), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Катаржной Е.Ю. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Катаржной Е.Ю. на тему «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Лахтина Валентина Георгиевича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории Композиционных материалов и особо чистых компаундов Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва;

Борисова Илью Леонидовича, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института

нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва.

4. Назначить срок защиты – 19 июня 2025 года.

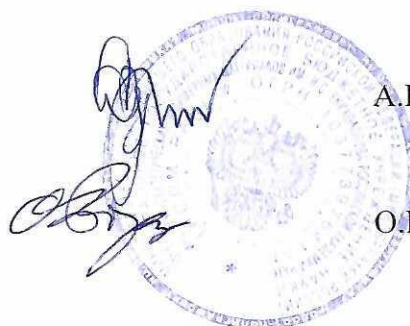
5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01),
д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Боршев