

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Катаржновой Елены Юрьевны
«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)

Дендримеры являются уникальным классом разветвленных полимеров благодаря комплексу физико-химических свойств характерных для этого типа высокомолекулярных соединений. За счет высокой плотности реакционных концевых групп на поверхности дендримеры обеспечивают контролируемое увеличение размеров, молекулярной массы (монодисперсность), топологию, универсальность в функционализации и модификации сферической поверхности макромолекулы. По этой причине уже более сорока лет дендримеры активно исследуются как модельные соединения, обладающие четко задаваемыми свойствами, как макромолекул, так и наночастиц.

Разнообразие методов модификации концевых групп дендримеров дает возможность синтеза на их основе широкого ряда гибридных структур типа ядро - оболочка. Изучение таких объектов необходимо для выявления взаимосвязи физико-химических свойств с размером молекул и их структурными особенностями.

Работа Е.Ю. Катаржновой является логичным продолжением научной школы ИСПМ РАН, проводящей систематические исследования структуры и свойств кремнийорганических дендримеров под руководством академика РАН, д.х.н. А.М. Музафарова. Выбор темы диссертационной работы обусловлен необходимостью развития исследования новых структур дендримерных макромолекул для понимания фундаментальных закономерностей, связывающих структуру и свойства этого класса макромолекул, а также выявления для них новых перспективных практических применений. В диссертационной работе рассмотрено два основных фактора, влияющих на свойства дендримеров. Первый – это размер и плотность дендримерного ядра, определяемые номером генерации. Вторым и наиболее важным фактором является химическая структура внешней оболочки дендримера, определяющая межмолекулярные взаимодействия и поверхностные свойства полимера. В этой связи диссертантом синтезированы гибридные карбосилановые дендримеры с циклосилоксановой внешней оболочкой. Такая структура дает возможность их модификации за счет раскрытия циклосилоксановых фрагментов и открывает перспективы с точки зрения варьирования в широких пределах физико-химических свойств полимера, а также регулирования таких свойств для конкретных практических применений синтезируемых структур.

Таким образом диссертационная работа Е.Ю. Катаржновой, направленная на установление фундаментальной взаимосвязи химической структуры и их физико-химических свойств, является **актуальным направлением** в области дизайна и исследования новых кремнийорганических полимеров.

Содержание и структура диссертации построены традиционно и отвечают современным требованиям. В работе присутствуют следующие главы: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список литературных источников.

Во Введении обоснован выбор темы и объектов диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, его актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Е.Ю. Катаржновой актуализируется проблема получения гибридных амфифильных дендримерных соединений с циклосилоксановым внешним слоем молекулярной структуры, как и возможность их функционализации за счет раскрытия циклосилоксановых фрагментов.

В первой главе «Литературный обзор» автором на основе анализа более чем 200 оригинальных публикаций (научной и патентной литературы) проведен анализ и обобщение литературных данных в области свойств и способов получения дендримеров различного химического строения с акцентом на синтез и свойства карбосилановых представителей этого класса полимеров, в том числе их амфифильных представителей. Рассмотрены перспективные направления изучения фундаментальных свойств и применения дендримеров.

Вторая глава В разделе «Экспериментальная часть» подробно описан синтез двух рядов карбосилановых дендримеров нескольких генераций с циклотрисилоксановыми и циклотетрасилоксановыми терминальными группами, образующими внешнюю оболочку макромолекулы. Приведены подробные экспериментальные методики исследования свойств синтезированных дендримеров.

Третья глава «Результаты и обсуждение» содержит описание основных результатов работы, сравнительный анализ полученных экспериментальных данных, промежуточные выводы.

Подробно рассмотрены синтетические подходы к синтезу гибридных дендримеров и исследованы их реологические характеристики, термодинамические и теплофизические свойства. Приведено описание рентгеноструктурного анализа, и установлено строение синтезированных гибридных дендримеров, а также исследованы их поверхностно-активные свойства. Обобщены результаты по функционализации поверхности гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров.

В качестве основных результатов работы можно выделить следующие:

- Синтезированы гибридные карбосилан три- и тетра- полиметилциклосилоксановые дендримеры нулевой, третьей и шестой генерации, которые были исследованы в качестве универсальных моделей, способных к дальнейшей селективной химической модификации.

- Применимость синтезированных моделей продемонстрирована в ходе исследований их растворов методами ГПХ, МУРР, вискозиметрии. Установлено, что значения характеристической вязкости гибридных дендримеров ниже, чем у карбосилановых аналогов, при этом величина гидродинамического радиуса согласуется с данными измерений МУРР в разбавленных растворах.

- Впервые обнаружено явление раскрытия напряженного шестичленного циклосилоксанового фрагмента на границе раздела вода-воздух при получении изотерм Ленгмюра для всех исследованных дендримеров. Предложена интерпретация обнаруженного эффекта.

- Показано, что зависимость межфазной энергии от номера генерации иллюстрирует переход макромолекула - частица, характерный для дендримеров высоких генераций.

- На примере дендримеров нулевой генерации с помощью раскрытия циклосилоксановых фрагментов и последующего блокирования показана возможность селективной функционализации гибридных дендримеров. Наиболее полно и селективно

процесс функционализации проходит при применении электрофильного катализатора – трифторметансульфокислоты.

Достоверность полученных результатов обеспечена глубоким анализом полученных данных и обширным набором использованных физико-химических методов анализа. Используемые методы синтеза дендримеров и их исследования подтверждают надежность полученных результатов, их научной интерпретации, выводов и рекомендаций для практического использования.

Анализ объема и содержания рецензируемой работы позволяет сделать вывод, что весь комплекс полученных результатов является важным, имеет фундаментальный характер и обеспечивает **научную новизну** работы:

- Впервые были получены и охарактеризованы гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры заданных генераций с различной напряженностью циклов в оболочке, а именно, с пентаметилциклотрисилоксановыми и гептаметилциклотетрасилоксановыми группами.

- Продемонстрирована универсальность синтезированных моделей для комплекса физико-химических исследований.

- Для нового ряда гибридных 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.

- Впервые для гибридных дендримеров при исследовании методом Ленгмюра установлено, что на границе раздела фаз вода-воздух для дендримеров с напряженными пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке протекают процессы раскрытия циклосилоксановых групп.

- При раскрытии силоксановых циклов впервые показана возможность адаптивно изменять поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз.

Практическая важность работы и приоритетность полученных результатов заключается в использовании гибридных дендримеров, как стабильных моделей в широком температурном интервале для исследований методами рентгеновского рассеяния, прецизионной калориметрии, а также в качестве платформы универсальных ионогенных и неионогенных ПАВ в зависимости от pH среды, что подтверждается патентом РФ и публикациями в виде статей в ведущих отечественных и иностранных рецензируемых журналах.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых WoS, Scopus, входящих в список RSCI, более 15 тезисах докладов, представленных на российских и международных научных конференциях, получен патент Российской Федерации.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки) по п 1. Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно- массовое распределение полимеров. 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. 4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов. 6. Решение теоретических задач, связанных с моделированием молекулярной и надмолекулярной структуры олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых тел в аморфном, полукристаллическом и кристаллическом состояниях. Разработка модельных представлений о смесях полимеров и полимеров с функциональными ингредиентами и их применение. 7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов.

При прочтении диссертации возникли следующие **дискуссионные вопросы**:

1. При анализе данных полученных при исследовании гибридных дендримеров методом Ленгмюра возникает вопрос: с чем связано раскрытие циклов типа D3? Вызвано ли оно высокой реакционной способностью циклосилоксановых фрагментов или особенностями структуры дендримерных макромолекул? Проводились ли аналогичные исследования для низкомолекулярных циклов D3 и D4 на границе раздела фаз?

2. С чем связано равное значение соотношения карбосилоановой и циклосилоксановой частей (Таблица 5 Автореферата) для третьей и шестой генерации дендримеров?

3. Чем обусловлен выбор в качестве концевых групп циклосилоксанов с метильными заместителями? Как изменились бы свойства гибридных дендримеров при наличии более крупных или полярных заместителей в циклосилоксановом кольце?

4. В качестве пожелания, в дальнейшем развитии работы было бы показательно исследовать синтезированные дендримеры методом MALDI, учитывая низкую энергию когезии между сферическими модифицированными силоксановыми группами макромолекулами. Полученные результаты позволят наглядно проиллюстрировать узкое распределение молекулярных масс дендримеров.

5. Как специалист в области мембран, хотел бы дополнительно обратить внимание на уникальное свойство синтезированных гибридных дендримеров, а именно, их способность образовывать довольно плотные упорядоченные монослои с гексагональной структурой на поверхности раздела фаз. Учитывая возможность циклосилоксановых групп вступать в реакции с раскрытием цикла, такие структуры можно сшить с участием, например, кислотных катализаторов. Это откроет возможность получения двумерных материалов, толщиной несколько нанометров, с уникальными сорбционными и транспортными свойствами. Учитывая столь малое значение толщины, такие объекты, вероятно, будут обладать экстремально высокой проницаемостью по жидкостям и газам.

Безусловно, заданные вопросы имеют частный характер и не влияют на общую **высокую оценку** диссертации в целом, не снижают ценности полученных результатов и только иллюстрируют большой интерес, который диссертационная работа может вызывать у специалистов в области разработки, исследования и применения полимеров.

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертационная работа Катаржновой Елены Юрьевны «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры», представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Катаржнова Елена Юрьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Кандидат химических наук, (2012 г., специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология), ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Борисов Илья Леонидович.

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), e-mail: boril@ips.ac.ru, тел. +79262462338

Я, Борисов Илья Леонидович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Е.Ю. Катаржновой.

«29» мая 2025 г.



Борисов Илья Леонидович

Подпись кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Борисова Ильи Леонидовича заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент


Ю.В. Костина
МП


«29» мая 2025 г.