

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. (499) 137-29-44

E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru

<http://zioc.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,

ИНН/КПП 7736029435/773601001

30.05.2025 № 12104-425/2141-01

На № _____

Г

Г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии Российской академии наук ИОХ РАН на диссертационную работу **Катаржновой Елены Юрьевны** по теме **«Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры»** представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки)

Прогресс в области новых структурных форм, таких как дендримеры, молекулярные щётки, полимерные звезды и наногели, обусловлен прежде всего развитием методов органической химии в приложении к макромолекулярным объектам. Для этих, выделившихся в отдельную группу полимеров, была выработана оригинальная методология исследований, имеющая мало общего с классической органической химией. Но именно макромолекулярные нанообъекты являются связующим началом между этими двумя гигантскими областями химии. Для дендримеров определены такие же высокие требования к идентификации структуры, как это принято для органических соединений. Дендримеры представляют собой макромолекулярные полимерные объекты с каскадным принципом формирования молекулярной структуры, обладающие высокой и четко заданной функциональностью, а также монодисперсностью, что позволяет рассматривать их как индивидуальные соединения. Собственно, отсюда вытекает самое главное практическое применение дендримеров - в качестве моделей в самых различных направлениях химии, материаловедения, нанотехнологий. Поэтому развитие и исследование новых дендримерных форм, безусловно, является актуальным.

Работа Е.Ю. Катаржновой посвящена гибридным карбосиланцикло-силоксановым дендримерам различных генераций. Выбор направления

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
Органической химии Российской
академии наук

д.х.н., чл.-корр. РАН

Терентьев Александр Олегович

подпись

«30» мая 2025г.



исследований обусловлен тем, что карбосилановые дендримеры различных гомологических рядов являются одними из наиболее полно исследованных объектов этого типа. Карбосилановые дендримеры представляют собой уникальный класс полимерных соединений с высоким потенциалом для фундаментальных и прикладных исследований. Ключевой особенностью данных структур является химическая инертность Si–C связи кремнийорганического каркаса, которая обеспечивает стабильность этих дендримеров в различных условиях. Одновременно с этим функциональные группы, локализованные на периферии макромолекулы, демонстрируют высокую реакционную способность, что позволяет осуществить количественные химические превращения и минимизировать образование структурных дефектов, таким образом, обеспечивается получение соединений строго определенного строения, что является критическим аспектом для установления корреляции «структура-свойства». Широкий спектр доступных стратегий функционализации концевых групп данных дендримеров открывает возможности для конструирования гибридных макромолекулярных систем и детального изучения взаимосвязи между их молекулярной архитектурой и функциональными характеристиками в различных химических условиях.

В работе Катаржной Елены Юрьевны проводится изучение гибридных карбосилансилоксановых дендримеров – высокофункциональных макромолекулярных систем, обладающих уникальными структурными и химическими характеристиками.

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью дальнейшего углублённого изучения новых архитектурных форм макромолекул, как в аспекте развития фундаментальных знаний, так и в плане расширения областей практического применения кремнийорганических полимеров. В первом случае интересна оценка влияния природы поверхностного слоя дендримера в контексте дуализма его свойств: макромолекула – частица. Кроме того, перспективным направлением представляется создание гибридных амфифильных соединений с циклосилоксановым внешним слоем и их последующая функционализация за счет раскрытия циклических фрагментов.

В работе Катаржной Е.Ю. внешний слой дендримера был образован диметилциклосилоксановыми фрагментами. Для системного анализа влияния архитектуры дендримерного ядра на поведение макромолекулы в работе был исследован репрезентативный ряд дендримеров, который включал все необходимые генерации – от низших до высоких, демонстрирующих принципиальные различия в физико-химических характеристиках.

Особый научный и практический интерес представляет изучение влияния архитектурных параметров (генерация, гибкость спейсеров, природа терминальных групп) на физико-химические свойства (в частности, температуру стеклования) данных макромолекул.

Данное исследование направлено на создание метода получения модельных гибридных карбосилансилоксановых дендримеров заданных генераций, включающих циклосилоксановую оболочку. Также в работе

проводится изучение их физико-химических свойств.

Полученные гибридные структуры демонстрируют высокую стабильность, что позволяет проводить полный комплекс аналитических и физико-химических исследований. Это особенно важно для изучения свойств подобных сложных систем. Кроме того, в определенных условиях применение ионных агентов позволяет раскрывать поверхностные силоксановые циклы, формируя функциональные группы на поверхности дендримера без разрушения его внутренней карбосилановой структуры. При этом реакционная способность этих соединений в различных средах может регулироваться за счет изменения размера силоксанового цикла – от восьмичленного до более напряженного шестичленного. Предложенные синтетические подходы дают возможность получать целевые структуры на основе дендримеров любых генераций, включая высокомолекулярные.

Карбосилансилоксановые макромолекулы проявляют амфифильные свойства, обусловленные различиями в химической природе карбосилановых и силоксановых фрагментов. Благодаря своей устойчивости эти соединения представляют особый интерес для изучения процессов образования мономолекулярных пленок, а также для изучения формирования монослоев на межфазных границах.

Ключевые задачи включают функционализацию внешнего слоя дендримеров за счет реакций раскрытия циклосилоксановых фрагментов, изучение их физико-химических свойств и определение потенциальных областей применения.

Научная новизна диссертационной работы Катаржновой Е.Ю. заключается в том, что впервые синтезированы и охарактеризованы гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры заданных генераций. Особенностью структуры полученных соединений является то, что различная степень напряженности циклов во внешнем слое дендримера влияет на свойства этих систем. Показано, что полученные дендримеры представляют универсальные модели для физико-химических исследований. У данных дендримеров впервые зафиксирован второй релаксационный переход на высоких генерациях, сопровождающийся резким увеличением вязкости и далее переходом в аморфное твердое состояние.

По результатам исследования методом Ленгмюра впервые показано, что дендримеры с пентаметилциклотрисилоксановыми группами в оболочке способны раскрывать циклосилоксановые фрагменты на границе раздела фаз, а также, впервые показано, что поверхностно-активные свойства полученных систем могут меняться под действием внешних факторов. Проведено исследование гибридных карбосиланциклосилоксановых дендримеров методом рентгеноструктурного анализа. Впервые проведена функционализация внешнего слоя дендримера путем раскрытия циклосилоксановых групп в оболочке.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в создании нового типа гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с различной напряженностью циклосилоксановых групп во внешнем слое. Эти системы

нефункциональны, но могут быть модифицированы путем раскрытия циклов. Гибридная структура придает дендримерам амфифильные свойства и высокую поверхностную активность, а их чувствительность к внешним воздействиям позволяет рассматривать их как адаптивные ПАВ. С увеличением номера генерации усиливаются свойства, характерные для частиц, а у высоких генераций меняется механизм стабилизации эмульсий, что позволяет рассматривать их как новый тип универсальных ПАВ.

Диссертационная работа Катаржной Е.Ю. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает 49 рисунков, 11 схем, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 221 наименования.

Диссертационная работа Катаржной Е.Ю. представляет собой целостное, достаточное по объему и экспертизам законченное систематическое исследование.

Введение обосновывает актуальность выбранной темы, четко формулирует цели и задачи исследования, а также раскрывает его практическую значимость. Подчеркивается, что дендримеры, благодаря своей строго контролируемой структуре, занимают уникальное положение среди современных макромолекул, что делает их ценными как для фундаментальной науки, так и для прикладных разработок.

Литературный обзор включает систематизацию сведений о свойствах и способах синтеза различных типов дендримеров, с особым вниманием к карбосилановым соединениям и их амфифильным производным. Детально рассмотрены методы получения этих соединений, их характеристики, а также перспективные направления применения и возможные пути дальнейших исследований.

Экспериментальная часть содержит описание синтеза двух гомологических рядов карбосилановых дендримеров, различающихся типом терминальных групп:

- В первом ряду соединения содержат циклотрисилоксановые периферийные фрагменты;
- Во втором ряду использованы циклотетрасилоксановые терминальные структуры.

Для каждого ряда приведены методики синтеза дендримеров разных генераций, включая детальное описание полученных продуктов и критериев их очистки.

Обсуждение результатов включает подробное описание синтетических подходов и функциональных свойств синтезированных соединений. Реологические и термодинамические характеристики, демонстрирующие принципиально важные закономерности также детально рассмотрены в этом разделе. Показано, что поверхностная активность этих соединений выше, чем у классических ПАВ.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил прямую зависимость

функциональных свойств гибридных дендримеров от их молекулярной архитектуры. Отдельного внимания заслуживают результаты по направленной модификации поверхностного слоя, которые открывают новые перспективы для разработки материалов с заданными свойствами.

Заключение содержит фундаментальные выводы, значимые для дальнейшего развития химии дендримеров и их применения в материаловедении.

Таким образом, можно констатировать – результаты исследования могут внести вклад как в фундаментальное описание структуры и поведения дендримерных систем, так и в разработку новых функциональных материалов на их основе. Научно-практическая значимость работы достаточно весома. В качестве подтверждения можно привести многочисленные данные по использованию синтезированных дендримеров в качестве моделей при исследовании упаковки подобных объектов, или особенностей реализации поверхностно-активных свойств в зависимости от номера генерации. Можно согласиться с диссертанткой в плане перспектив создания новых рецептур ПАВ на основе результатов диссертации.

С результатами работы целесообразно ознакомить профильные организации, занимающиеся исследованием и переработкой полимеров, а также ВУЗы, занимающиеся подготовкой специалистов по этой специальности. В частности результаты исследований могут быть использованы в ИФХЭ РАН им. Фрумкина, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, РУНиГ им. Губкина, НПО “Пластмассы”, ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова, РХТУ им. Д.И.Менделеева, РТУ МИРЭА, на Физическом и Химическом факультетах МГУ им. М.В.Ломоносова и Санкт-Петербургского университета.

Основные результаты работы отражены в печатных работах автора, автореферат **полностью** отражает содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе Катаржновой Е.Ю. можно сделать следующие **замечания**:

1. В литературном обзоре приводятся ссылки на обширную информацию по имеющимся в настоящее время дендримерам, основанную на различных классах соединений. ПАМAM, полифосфазеновые, полиароматические выделены в отдельные главы. К сожалению, не упоминаются карбогерманиевые дендримеры, имеющие в составе элемент той же группы периодической системы, что и кремний. Было бы интересным их сравнение в достижении полученных высших генераций и свойств этих дендримеров.
2. В литературном обзоре диссертации используются термины: представительный гомологический ряд (стр. 7, 20), представительский гомологический ряд (стр. 10, 78, 83, 92, 111, 122). Автору нужно было дать определение этих терминов.
3. В литературном обзоре представлено простое копирование схем (стр. 19, 21, 27, 29, 30, 34, 35, 38, 41, 43, 50) и таблиц (стр. 16, 17) из литературных источников с пояснениями на английском языке, при написании текста диссертации на русском языке.

4. В экспериментальной части (стр.71) тексты разделов 2.2.1. и 2.2.2. идентичны при разных заголовках.
5. В экспериментальной части полученные дендримеры охарактеризованы только спектрами ^1H и ^{29}Si . При описании спектров ^{29}Si ЯМР автор указывает интегралы Si, что при регистрации спектра со стандартными параметрами является ненадежным. Времена же релаксации для атомов автором не указаны.
6. Интегралы на протонном спектре, приведенном на Рис. 40 (стр. 114) свидетельствуют о наличии небольшого количества примесей. Поэтому нельзя утверждать о практически 100% его чистоте (стр.112).
7. В экспериментальной части отсутствуют методики получения соединений, синтез которых обсуждается в главе «Обсуждение результатов»:
 - гексаметилтрисилоксан-1,5-диола,
 - раскрытие силоксанового цикла G-0(D3) под действием $n\text{-BuLi}$ с последующим взаимодействием с $\text{Me}_2\text{SiClVinyl}$,
 - раскрытие силоксанового цикла G-0(D3) под действием H_2O в среде NH_3 .
8. В диссертации молекулы дендримеров описываются как монодисперсные индивидуальные вещества. При этом метод анализа нелетучих высокомолекулярных соединений, MALDI-TOF, в работе не используется. Предпочтение отдано типичным полимерным методам, таким как ГПХ и светорассеяние.
9. Описки и недостаточность информации:
 - на стр.53 написано «1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан». Правильно 1,1,1,3,3,5,5-гептаметилтрисилоксан.
 - на стр.66 написано «... ^{29}Si ЯМР – на “Bruker Avance II 300” с рабочей частотой 300 МГц». Реальная частота прибора по кремнию 59.6 МГц. 300 МГц это для ^1H .
 - на стр. 66 и 67 при описании условий проведения препаративной ГПХ и определения средневесовых молекулярных масс дендримеров отсутствуют данные по скорости элюента.
 - на стр. 97 на ^{29}Si ЯМР спектре неверно отнесены сигналы силоксановых атомов Si 2 и 3.
 - на стр. 105 в заголовке раздела 3.4.2. описка – лишняя буква.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высоких достоинств работы. Она актуальна как с научной, так и с прикладной точки зрения. Результаты, полученные в диссертации, достоверны и подтверждены современными физико-химическими исследованиями. Они имеют фундаментальное значение для химии полимеров.

Работа выполнена на высоком научном уровне, соответствует современным требованиям и заслуживает положительной оценки.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Катаржновой Елены Юрьевны «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и

гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842, а ее автор, Катаржнова Елена Юрьевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Доклад Катаржновой Елены Юрьевны был заслушан и обсужден на заседании расширенного семинара Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул. Протокол №2 от 15 мая 2025 г.

Отзыв подготовил:

Крылова Ирина Витальевна



30.05.2025

/Крылова И.В./

Старший научный сотрудник лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул Института Органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), кандидат химических наук (специальность 02.00.03., органическая химия)

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Подпись заверяю:

Директор Института

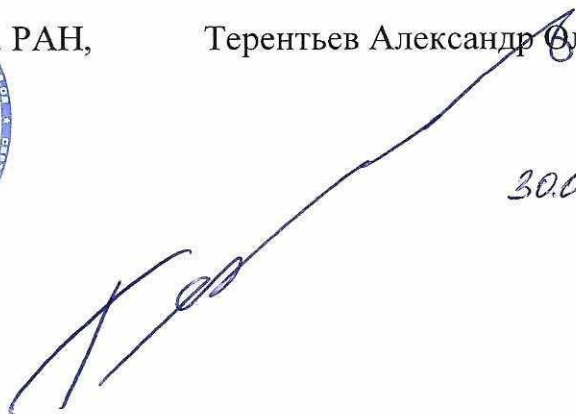
Органической химии

им. Н. Д. Зелинского

РАН (ИОХ РАН), член-корр. РАН,



Терентьев Александр Олегович



30.05.2025