

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «19» июня 2025 г. № 7

О присуждении Катаржновой Елене Юрьевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 17 апреля 2025 года, протокол № 5, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Катаржнова Елена Юрьевна, 1984 года рождения, в 2008 г. окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова» (в настоящее время – РТУ МИРЭА), г. Москва. С 2008 г. по 2011 г. проходила обучение в аспирантуре ИСПМ РАН, был сдан кандидатский минимум. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН Отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), была рекомендована к

защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 21 декабря 2023 г., протокол № 16.

Научный руководитель – **Музафаров Азиз Мансурович**, доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории композиционных материалов и особо чистых компаундов Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО "ГНИИХТЭОС"), г. Москва;

Борисов Илья Леонидович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Российской академии наук ИОХ РАН, в своем положительном отзыве, составленном к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул, Крыловой Ириной Витальевной, и утвержденном директором ИОХ РАН, член.-корр. РАН Терентьевым Александром Олеговичем, отмечает актуальность диссертационной работы Катаржновой Елены Юрьевны, посвященной гибридным карбосиланциклосилоксановым дендримерам различных генераций.

Выбор направления 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 Катаржиной 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, чётко формулирует цели и задачи исследования, а также раскрывает его практическую значимость. Подчёркивается, 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 поколений, 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 вносят 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 поколения. 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, основанных на различных классах соединений. ПАМАМ, 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 автором не указаны.

6. 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-BuLi с последующим взаимодействием с Me₂SiClVinyl,
- раскрытие силоксанового цикла G-0(D3) под действием H₂O в среде NH₃.

7. 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.

8. Описки:

- 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 «...²⁹Si 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 ²⁹Si ЯМР неверно отнесены сигналы силоксановых атомов Si 2 и 3.
- 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).
- 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 Катаржной 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, Катаржная Елена Юрьевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

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

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов.

1. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории композиционных кремнийорганических материалов и особо чистых компаундов АО ГНИИХТЭОС, Рускол Ирины Юрьевны, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) В автореферате приведены спектр ПМР и хроматограмма 1,3,3,5,5,7,7 – гептаметилциклотетрасилоксана, что доказывает строение и чистоту синтезированного продукта, но отсутствуют аналогичные данные для 1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксана;
- 2) В таблице №3 значения параметра f (количество концевых функциональных групп) в третьем столбце указаны неправильно;
- 3) На рисунке 13 неудачно выбран масштаб по оси ординат, что затрудняет сравнение изотерм поверхностного давления пленок дендримеров нулевой генерации G-0(D4) и G-0(D3);
- 4) Не совсем понятно, в каком случае максимальная конверсия циклосилоксановых фрагментов дендримера G-0(D3) достигает 64%: при использовании бутиллития или в среде аммиака.

2. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Мироновой Марии Владимировны, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) Гибридные карбосилансилоксановые дендримеры и полистирольные стандарты значительно отличаются макромолекулярной архитектурой, в следствие чего полученные молекулярно-массовые характеристики могут не соответствовать истинным значениям;
- 2) Часть рисунков в автореферате имеют низкое разрешение и плохо читаемы (рис. 6, рис. 22);
- 3) Некорректно выбран масштаб координатных осей на графике зависимости характеристической вязкости дендримеров.

3. Отзыв к.х.н., заведующего лабораторией кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» Российской академии наук, Анисимова Антона Александровича, положительный, содержит следующий вопрос:

- 1) Каков предполагаемый механизм раскрытия напряженного шестичленного циклосилоксанового фрагмента дендримеров на границе раздела вода-воздух в процессе измерений изотерм Ленгмюра?

4. Отзыв к.х.н., доцента кафедры переработки пластмасс и полимерных композитов «МИРЭА – Российский технологический университет», Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Плетневой Марии Владимировны, положительный, замечаний не содержит.

5. Отзыв д.ф.-м.н., главного научного сотрудника лаборатории Молекулярной физики полимеров филиала «Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт – Институт высокомолекулярных соединений», Филиппова Александра Павловича, положительный. Содержит следующее

замечание:

- 1) На рис. 3 приведены зависимости характеристической вязкости от номера генерации синтезированных систем. Однако автор не приводит численного значения показателя степени в уравнении Марка-Куна, что было полезно особенно при сопоставлении с литературными данными. Замечание не искажает смысл работы и не снижает ее общей ценности.

Соискатель Катаржнова Елена Юрьевна по теме диссертации имеет 5 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также 1 патент РФ. Основные результаты работы были представлены на 15 российских и международных конференциях различного уровня в виде устных и стендовых докладов.

Работы по теме диссертации:

1. Thermodynamics of G-3(D-4) and G-6(D-4) carbosilane-cyclosiloxane dendrimers / N. N. Smirnova, A. V. Markin, E. Y. Katarzhnova et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Vol. 87, no. 4. — P. 552–559.
2. Малоугловое рентгеновское исследование строения полимеров. Карбосилановые дендримеры в растворе гексана / Э. В. Штыкова, Л. А. Фейгин, Е. Ю. Катаржнова и др. // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 5. — С. 781–792.
Small-angle x-ray scattering study of polymer structure: Carbosilane dendrimers in hexane solution / E. V. Shtykova, L. A. Feigin, E. Y. Katarzhnova et al. // Crystallography Reports. — 2016. — Vol. 61, no. 5. — P. 815–825.
(переводная версия)
3. Synthesis and properties of hybrid carbosilane dendrimers with cyclosiloxane external shells / E. Y. Katarzhnova, G. M. Ignatyeva, A. A. Kalinina et al. // ИХЭОС OPEN. — 2020. — Vol. 3, no. 6. — P. 219–225.
4. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Tatarinova E. A. Carbosilane dendrimers: Unique models for studying the properties of new polymeric matter // ИХЭОС OPEN. — 2022. — Vol. 5, no. 5. — P. 113–129.
5. Katarzhnova E. Y., Ignat'eva G. M., Borisov K. M. Investigation of the surface

activity and interface behavior of hybrid carbosilane–cyclorosiloxane dendrimers
// ИНЭОС OPEN. — 2024.— Vol. 7, no. 1-3. — P. 97–99.

Патенты:

6. Карбосилансилоксановые дендримеры. Музафаров А.М., Игнатъева Г.М., Катаржнова Е.Ю., Татаринова Е.А. Патент РФ № RU2 422473. Опубликовано 27.06.2011.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза, модификации и исследования свойств элементоорганических, и в частности, кремнийорганических соединений.

Диссертационная работа Катаржновой 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 тетра-полиметилциклосилоксановых 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 карбосиланполиметилциклосилоксановых 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 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 пентаметилтрициклосилоксановыми и гептаметилтетрациклосилоксановыми 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.

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Как в дендримерах понимать переход макромолекула частица?
2. Вы охарактеризовали свои макромолекулы, в частности, методом ^{29}Si ЯМР, на 14м слайде приведен спектр, где представлены дендримеры с напряженным ядром и ненапряженным ядром. С ненапряженным ядром все замечательно, а с напряженным ядром там заметны другие сигналы, как вы можете это прокомментировать, это какие-то побочные продукты или раскрытие цикла, красная кривая, между сигналами 3 и 2 явно процентов 10, может быть 5 – чего-то еще, Синий спектр выглядит идеально – ненапряженный, все замечательно, а на красном спектре явно что-то еще. Вы задумывались, с чем это связано? Они не очень стабильны, и в процессе анализа они раскрываются? Или в процессе синтеза? Вы изучали, в процессе хранения эти пики не растут?
3. Такой огромный химический сдвиг между представленными соединениями трехчленным циклом и четырехчленным можно как-то объяснить теоретически? С – 9 м.д до -19 м.д. С чем это связано?
4. Главный вывод, который Вы делаете, что такое заметное снижение межфазной энергии при концентрации 5мг/мл на тройном дендримере связано с тем, что цикл разрывается, не то что обеспечивается больший контакт с водой, то, что Курбатов посчитал, а именно химическая природа? Если построить зависимость МФЭ от концентрации, как будет выглядеть эта зависимость?
5. Переход от неионогенного к ионогенному с чем связан и в чем механизм?
6. Вопрос по поводу второго перехода – изменяется ли температура перехода в зависимости от напряженности цикла? [Изменяются ли] высота скачка теплоемкости и температурный интервал?
7. У Вас большой опыт общения с этими хитрыми объектами под названием дендримеры. Где этот переход, на сегодняшний день, чем эта точка определяется? Топологией? То есть независимо от химического звена переходом от номера генерации? Или химической

структурой химического звена, все остальное уже вторично? Или структурой оболочки? Какой вывод является основным из этих, который вы принимаете как рабочий? Какие из трех факторов являются основными?

Соискатель Катаржнова Е.Ю. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. С увеличением номера генерации увеличивается молекулярная масса дендримера и происходит уплотнение внешней оболочки, они могут держать форму, и основным отличием является то, что на высоких генерациях, в данном случае на шестой, проявляется дуализм свойств «макромолекула-частица» сольватируется внешний слой и также внутренняя сфера, и система приближается по свойствам к коллоидным системам (частицам). Молекула становится более плотная.
2. На высоких генерациях, вероятно, могут появляться побочные продукты. Цикл напряженный, но возможно появление некоторых дефектных структурных звеньев из-за того, что в реакции гидросилилирования происходит α и β присоединение. Дендримеры хранятся, пики не растут, эти системы стабильны в течение длительного времени.
3. Это связано с изменением конформации и напряженности цикла. Это сигналы циклосилоксана. Структура цикла влияет на то, где выходят сигналы.
4. Да, такой значительный переход может быть объяснен образованием более гидрофильных групп в структуре. Для этого [чтобы построить зависимость МФЭ от концентрации] требуется получить значения для большего количества растворов с разными концентрациями, мы планируем это делать при дальнейшем изучении.

5. При измерении МФЭ мы наблюдали существенное изменение значений МФЭ и также мы получали эти значения при изменении pH, в щелочной среде и в кислотной. Также наблюдалось изменение значений МФЭ. При изменении полярности среды происходит раскрытие силоксановых циклов, появляются концевые группы, происходит сольватация на границе раздела фаз.
6. На дендримерах с напряженными циклами температурный интервал равен 77°C - 177°C , а соответственно для дендримеров с ненапряженными циклами 157°C - 177°C интервалы второго термодинамического перехода. Они отличаются, это определяется природой циклосилоксана в оболочке. Термодинамические характеристики были измерены, данные представлены в диссертации, величину скачка теплоемкости я на память не назову.
7. Температура стеклования определяется структурой оболочки.

Исследование Катаржной Е.Ю. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят вклад в развитие науки и технологии в области синтеза и исследования свойств кремний органических полимеров, в частности, полимеров дендримерного типа.

Диссертационный совет считает, что диссертация Катаржной Е.Ю. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 19 июня 2025 г., принято решение: за разработку метода синтеза и исследование свойств гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры, присудить Катаржной Елене Юрьевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, воздержавшихся нет.

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

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

19.06.2025 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович