

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет

имени Д.И. Менделеева»,
д.х.н., профессор



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева», на диссертационную работу

Ардабьевской Софьи Николаевны «Синтез и свойства гибридных
дендримеров на основе карбосиланового ядра и полифениленовой
оболочки», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Разработка гибридных полимерных систем является одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения. Создание материалов на основе химических соединений сложной структуры, состоящих из блоков различной природы, открывает широкие возможности для конструирования функциональных материалов с заданными свойствами. Особый интерес представляют гибридные дендримеры, сочетающие в своей структуре жесткие и гибкие блоки, что позволяет управлять их физико-химическими свойствами и способностью к самоорганизации. Тем не менее, разработка синтеза таких структур является сложной и трудоемкой задачей. Как следствие, процессы упорядочения дендримеров с жесткой оболочкой и

гибким ядром до настоящего времени оставались малоизученными, что обуславливало актуальность проводимых исследований.

Диссертационная работа Ардабьевской С.Н. посвящена синтезу и исследованию свойств гибридных дендримеров, состоящих из гибкого карбосиланового ядра и жесткой полифениленовой оболочки. Выбор объектов исследования обоснован тем, что полифениленовые дендримеры отличаются выдающейся химической и термической стабильностью, жесткостью скелета, в то время как карбосилановые дендримеры характеризуются гибкостью структуры и высокой реакционной способностью функциональных групп оболочки.

Актуальность данного исследования не вызывает сомнений и определена необходимостью создания принципиально новых материалов с контролируемой самоорганизацией и прогнозируемыми свойствами.

Научная новизна диссертационной работы Ардабьевской С.Н. заключается в том, что впервые была показана возможность упорядочения дендримеров с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой оболочкой. Установлено, что варьирование длины спейсера между мягким ядром и жесткой оболочкой позволяет управлять термическими свойствами и типом упорядочения. Впервые синтезирован 1-(11-азидоундецил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан – бифункциональная молекула с гидридной и азидной функциональными группами, на основе которой впервые в одну стадию были получены три генерации карбосиланового дендримера с азидной оболочкой. Разработаны оптимальные синтетические подходы на основе Cu(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) для получения гибридных дендримеров двух типов: с карбосилановым ядром первой, второй генерации и карбосилансилоксановым ядром первой - третьей генерации.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей взаимосвязи структура-свойства в молекулах с принципиально различной жесткостью дендримерных блоков. Разработанные

синтетические схемы с использованием реакций CuAAC представляют универсальный подход к созданию функциональных дендримеров сложной архитектуры. Практическая значимость заключается в том, что разработка простого, дешевого и эффективного метода синтеза функциональных дендримеров открывает путь к получению доступных катализаторов, наноконтейнеров и других практически значимых материалов. Показана потенциальная возможность применения карбосилановых дендримеров с функциональными фрагментами в оболочке в качестве стабилизаторов наночастиц металлов, что является необходимым условием для создания молекулярных катализаторов. Помимо этого, разработанные синтетические подходы могут быть использованы для создания широкого спектра функциональных дендримерных материалов с заданными свойствами.

Диссертационная работа Ардабьевской С.Н. состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 116 страницах печатного текста, включает 55 рисунков, 9 схем, 2 таблицы и список цитируемой литературы из 148 наименований.

Диссертационная работа Ардабьевской С.Н. 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.

Литературный обзор посвящен синтезу и свойствам гибридных дендримеров, процессам упорядочения в объектах с дендримерной структурой и применению клик-химии в синтезе дендримеров. Особое внимание уделено анализу методов азид-алкинового циклоприсоединения и тиол-ен реакций. Обзор написан на высоком научном уровне и отражает современное состояние исследуемой области.

В экспериментальной части подробно описаны методики синтеза функциональных и гибридных дендримеров, их исследование современными физико-химическими методами исследования.

В главе «Обсуждение результатов» рассматриваются синтетические подходы к синтезу гибридных дендримеров, термические свойства и фазовое поведение полученных гибридных дендримеров. Разработан эффективный подход к синтезу гибридных дендримеров, сочетающих гибкое карбосилановое ядро и жесткую полифениленовую оболочку. На основе метода азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) получены дендримеры 1–3-й генерации с азидными терминальными группами, которые затем использованы для сборки гибридных структур с ароматическими фрагментами.

Исследовано влияние длины спейсера между ядром и оболочкой на фазовое поведение и кристаллизацию дендримеров. Показано, что короткие спейсеры способствуют образованию гексагональной упаковки, тогда как длинные приводят к моноклинной решетке. Термический анализ подтвердил высокую стабильность синтезированных соединений.

Продемонстрированы перспективы применения полученных дендримеров, включая стабилизацию наночастиц серебра и создание функциональных материалов для катализа и биомедицины. Результаты работы открывают новые возможности для дизайна сложных гибридных систем с заданными свойствами.

Таким образом, можно констатировать – результаты исследования могут внести вклад как в фундаментальное описание структуры и поведения молекул дендримеров, так и в разработку новых функциональных материалов на их основе.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Для подтверждения структуры синтезированных дендримеров, помимо методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si спектроскопии и ГПХ, следовало использовать и другие современные методы исследования.

2. В работе отсутствуют данные о влиянии силоксанового спейсера на основные физико-химические параметры полученных соединений.

3. В диссертации недостаточно четко прослеживаются преимущества разработанных систем по сравнению с ранее синтезированными аналогами.

4. Из представленных материалов диссертации неясно:

- Можно ли распространить рассмотренный подход на стабилизацию наночастиц других металлов (Au, Pt, Pd)?

- Как размер полученных наночастиц влияет на их каталитические и антимикробные свойства?

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Ардабьевской Софьи Николаевны представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком научном уровне и соответствует паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения. Автором проделана значительная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации и глубоких знаний в области химии высокомолекулярных соединений.

Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Разработанные синтетические подходы открывают новые возможности для создания функциональных дендримерных материалов. Установленные закономерности упорядочения гибридных дендримеров вносят важный вклад в понимание взаимосвязи структура-свойства в данном классе соединений.

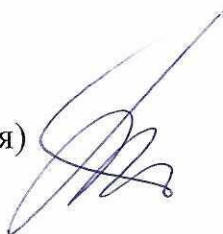
Диссертационная работа Ардабьевской С.Н. «Синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбосиланового ядра и полифениленовой оболочки» по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Ардабьевская Софья Николаевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Ардабьевской Софьи Николаевны обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры химической технологии пластических масс протокол № 16 от 26.06.2025.

Отзыв подготовила

доцент, и.о. заведующего
кафедрой химической
технологии пластических масс
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
доцент, доктор химических
наук (специальность 1.4.7
Высокомолекулярные соединения)
Тел: +74999789198
Email: bilichenko.iu.v@muctr.ru



Биличенко Юлия Викторовна
30.06.2025

Подпись Биличенко Юлии Викторовны



В. С. Мironov

30.06.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
адрес: Миусская пл., д. 9, Москва, 125047
тел.: +7 (499) 978-86-60
e-mail: rector@muctr.ru