

Ученому секретарю диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
ФГБУН ИСПМ РАН
д.х.н. Борщеву Олегу Валентиновичу
1117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70
Тел.: +7(495) 332-58-79, e-mail: borchev@ispm.ru

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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 (химические науки).

Дендримеры это уникальные полимерные объекты, обладающие наноразмерными макромолекулами сферической геометрии и высокой доступностью функциональных групп, как правило располагающихся на поверхности сферы. По этой причине многие годы дендримеры активно исследуются как модельные соединения, обладающие четко задаваемыми свойствами, как макромолекул, так и наночастиц. В последние десятилетия активно развивались исследования, связанные с синтезом и свойствами дендримерных молекул. Появились новые подходы к получению как самих дендримеров, так и материалов более сложного строения на их основе. Варьирование свойств дендримеров за счет введения различных функциональных групп и фрагментов, а также их комбинирования в составе одной молекулы, существенно расширили потенциальные области применения таких структур. Дендримеры и материалы на их основе являются перспективными носителями лекарственных препаратов, материалами для генной терапии, биосенсоров, катализа, материалами для электроники, покрытий и адгезивов, косметической промышленности. Тем не менее, поиск эффективных способов функционализации и синтез новых структур на основе дендримеров продолжается. Отдельной задачей является получение сложных гибридных дендримеров, зачастую объединяющих в своем составе фрагменты различной природы. Сочетание гибких и жестких фрагментов в макромолекулах позволяет получать материалы с различными упорядоченными структурами и свойствами.

Диссертационная работа Ардабьевской Софьи Николаевны посвящена этому актуальному направлению полимерной химии, а именно, синтезу и исследованию способности к самоорганизации гибридных дендримеров по типу ядро-оболочка на основе карбосилановых дендримеров, выступающих в качестве ядра и фенилированных дендронов, формирующих оболочку.

Работа С.Н. Ардабьевской продолжает цикл работ научной школы ИСПМ РАН, проводящей систематические исследования структуры и свойств дендримерных соединений под руководством академика РАН 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 разработаны новые синтетические подходы и получены гибридные дендримеры, состоящие из

карбосиланового или карбосилансилоксанового ядра и полифениленовой оболочки. Показана возможность упорядочения дендримеров с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой упаковкой. Установлено, что, варьируя длину спейсера между мягким ядром и жесткой оболочкой, можно управлять термическими свойствами и структурой дендримерного материала.

Таким образом, диссертационная работа С.Н. Ардабьевской «Синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбосиланового ядра и полифениленовой оболочки» 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. С.Н. Ардабьевской актуализируется проблема получения гибридных дендримеров с карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой, как и возможность их функционализации за счет использования реакции Cu(I) - катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC).

В первой главе «Литературный обзор» автором на основе анализа более чем 140 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 гибридных дендримеров, упорядочение в дендримерных структурах, применению клик-подходов в сборке дендримеров.

Вторая глава В разделе «Экспериментальная часть» подробно описан синтез двух рядов карбосилановых дендримеров нескольких генераций с карбосилановым ядром и полифениленовой оболочкой. 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 термодинамические и теплофизические свойства. Приведено описание рентгеноструктурного анализа, и установлено строение синтезированных гибридных дендримеров. Обобщены результаты по функционализации поверхности гибридных дендримеров с карбосилановым ядром.

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:

- Разработан новый способ синтеза карбосилановых дендримеров с азидной оболочкой.

- Найдены эффективные синтетические подходы получения гибридных дендримеров, состоящих из карбосиланового или карбосилансилоксанового нескольких поколений и полифениленовой оболочки.

- Показана возможность структурирования дендримеров с гибким карбосилановым ядром и жесткой полифениленовой упаковкой. При этом, варьируя длину спейсера между мягким ядром и жесткой оболочкой, можно управлять термическими свойствами и типом упорядочения.

Практическая важность работы и приоритетность полученных результатов обусловлены тем, что в работе С.Н. Ардабьевской предложен новый эффективный метод синтеза функциональных дендримеров, что открывает путь к получению катализаторов, наноконтейнеров и других функциональных материалов. Показана потенциальная возможность применения карбосилановых дендримеров, способных стабилизировать наночастицы металлов, что является необходимым условием для создания молекулярных катализаторов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых WoS, Scopus, входящих в список RSCI, и представлены в виде докладов на российских и международных научных конференциях.

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. В работе нет данных, при какой длине спейсера возникает переход от моноклинной к гексагональной упаковке макромолекул. Установление этой величины существенно бы усилило научную новизну и фундаментальную значимость работы. Можно ли оценить критическую длину спейсера из полученных в работе экспериментальных данных?
2. На кривых ДСК (Рис. 15 и 16) температуры плавления и кристаллизации полимеров существенно отличаются. Изменяется ли эта разница с уменьшением скорости нагрева и охлаждения? Можно ли получить одну температуру плавления и кристаллизации?
3. Насколько важен размер полифениленового фрагмента? Будет ли наблюдаться структурирование материала при меньшем числе ароматических колец в такой концевой группе?

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 и исследования полимеров.

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертационная работа Ардабьевской Софьи Николаевны «Синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбосиланового ядра и полифениленовой оболочки», 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 Ардабьевская Софья Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Доктор химических наук, (специальность 2.6.15 – 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), тел. +7 (495) 954-42-75, e-mail: boril@ips.ac.ru.

Я, Борисов Илья Леонидович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела С.Н. Ардабьевской.

«19» августа 2025 г.

Борисов Илья Леонидович

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН 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

«19» августа 2025 г.